

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

CEMHTI-CNRS / LDMC-CEA

THÈSE présentée par :
Victor PIOVESAN

Soutenue le: **03 novembre 2016**

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

Discipline/ Spécialité : Science et Ingénierie des matériaux

**Relations composition – structure –
propriétés des verres peralumineux pour le
conditionnement des déchets nucléaires**

THÈSE dirigée par :
Nadia PELLERIN

Maitre de conférences, CEMHTI

RAPPORTEURS :
Bertrand IOOSS
Michael TOPLIS

Chercheur senior, EDF R&D
Directeur de recherche, Université de Toulouse

JURY:

Mohammed MALKI
Bertrand IOOSS
Michael TOPLIS
Stéphane GIN
Cécile JOUSSEAUME
Nadia PELLERIN

Professeur, CEMHTI – Examineur, Président du jury
Chercheur senior, EDF R&D - Rapporteur
Directeur de recherche, Université de Toulouse - Rapporteur
Directeur de recherche, CEA Marcoule - Examineur
Chef de groupe, Saint-Gobain Recherche - Examinatrice
Maitre de conférences, CEMHTI - Examinatrice

Remerciements

C'est avec émotion et joie que je rédige ces quelques lignes, ô combien importantes à mes yeux, celles destinées à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à cette thèse et qui ont fait en sorte, à leur manière, avec leurs mots et leur sourire, que cette expérience soit avant tout une aventure humaine riche en rencontres professionnelles et amicales.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Olivier Pinet, chef du Laboratoire d'étude et de Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC), et à Catherine Bessada, chef du laboratoire « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation » (CEMHTI), de m'avoir accueilli au sein de leur unité et de m'avoir assuré d'excellentes conditions de travail. Je remercie AREVA pour avoir cofinancé cette étude et Nolwenn Chouard pour avoir suivi l'avancement de mes travaux.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour toute l'attention portée à mon sujet de thèse, Mohammed Malki qui m'a fait l'honneur de présider le jury, Bertrand Iooss et Michael Toplis qui ont accepté d'être rapporteurs, mais aussi Cécile Jousseume, Nolwenn Chouard et Stéphane Gin d'avoir pris part à ce jury.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Nadia Pellerin. Je la remercie sincèrement pour sa gentillesse et la pédagogie dont elle a fait preuve ces trois années. Je tiens à remercier chaleureusement Isabelle Giboire, mon encadrante de tous les jours, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, sa bienveillance et pour nos nombreuses conversations qui m'auront beaucoup apporté tant sur le plan professionnel que personnel, un immense merci à toi Isabelle. Je remercie également Valérie Montouillout, co-encadrante de ce travail de thèse, pour son aide et ses nombreux conseils en RMN et ce malgré la distance.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du LDMC pour leurs aides et leurs formations apportées au cours de ces trois années et plus particulièrement : Sylvain Mure et Jean-Christophe Laugier pour l'élaboration des verres, Thierry Blisson pour la préparation des sections polies et pour son rire communicatif ! Bruno Pénelon et Muriel Neyret pour leur soutien à la rhéologie, Théodore Cozzika pour les analyses DSC, Myriam Chartier et Nicolas Massoni pour les analyses DRX, Charlène Vallat, Virginie Ansault, Virginie Lemaitre et Lionel Campayo pour les observations MEB, Isabelle Hugon et Valérie Debono pour les tests de lixiviation et enfin Fabienne Delabaudière pour l'organisation de toutes les missions. Je tiens également à remercier tout particulièrement Damien Perret pour son investissement conséquent et pour nos nombreux échanges sur les plans d'expériences, cela aura été un plaisir de travailler à tes côtés. Un grand merci à Anne Lossois, qui fut ma stagiaire en deuxième année et qui a fortement contribué à l'avancée de cette thèse via ses nombreux résultats. Je te remercie et te souhaite une bonne continuation pour ta thèse au LCLT.

Je souhaite également remercier l'ensemble du LCLT et plus particulièrement, Pierre Frugier, Patrick Jollivet, Maxime Fournier et Stéphane Gin pour nos discussions passionnantes sur l'altération des verres, Géraldine Parisot, Emmanuelle Garcès et Mylène Aragon pour leurs nombreuses analyses ICP, mais aussi Florence Bruguier et Jean-Louis Chouchan pour leurs conseils et leurs aides expérimentales.

Je remercie également l'ensemble du CEMHTI et notamment Franck Fayon, Vincent Sarou-Kanian et Pierre Florian pour leurs précieux conseils sur les spectromètres RMN et Sandra Ory pour les analyses DSC.

Merci également à toutes les personnes extérieures au LDMC, LCLT et CEMHTI qui ont elles aussi contribué à l'avancée de cette thèse. Merci à Sylvie Poissonnet pour avoir réalisé les analyses microsonde en un temps record. Merci à Martiane Cabié et Andrea Campos pour nos longues heures passées au MET à chercher les séparations de phases. Merci également à Pascale Colombel pour les analyses BET et à Laurent Dupuy pour les analyses TOF-SIMS.

Enfin ces remerciements seraient incomplets sans évoquer toute la sympathie que j'éprouve envers mes amis de thèse. Je tiens à les remercier pour leur soutien et pour tous ces bons moments partagés avec eux :

- Pierrick pour son mystérieux amour/désamour avec le chocolat...*
- Hélène et son 'terrible' cri de guerre : « Pilou-Pilou ! »*
- Dylan pour ses mélodies qui redonnent le sourire. PS : Félicitations pour ton Nobel, tu payes ta tournée ?*
- Judith pour ton soutien infailible et d'avoir toujours su trouver les mots justes pour me remonter le moral dans les moments difficiles. Je garde également en mémoire tous ces bons moments partagés autour d'un café préparé par Don Corleone en personne !*
- Sébastien pour tes cafés, sirops de grenades et liqueurs de châtaignes qui donnent la pêche.*
- Caroline pour nos conseils « jaune et rouge » du vendredi soir !*
- Jean pour m'avoir prouvé que le ski au Mont-Ventoux ne relève pas que du mythe !*
- Quentin pour m'avoir fait découvrir l'une des « meilleures » tables de la région lors d'une sortie raquettes épique !*
- Marie : amitiés à Bobo et Josiane !*
- Thomas, le grand manitou d'aisther*
- Mathieu : Allez les jaunes et bleus !*
- Maxime pour nos passions communes envers les zéolithes et le Saint-nectaire surtout !*
- Antoine, supporter attitré du CSP !*
- Elodie, ma co-bureau du poulailler, merci pour ton écoute et tes nombreux conseils.*

Mes derniers remerciements vont à ma famille, à mes parents et à ma sœur qui ont toujours été là pour me soutenir et me dire de persévérer dans la vie. Veuillez trouver en ces quelques mots, tous les remerciements que vous méritez pour tout l'amour dont vous m'avez témoigné et dont je n'ai pas toujours su trouver les mots justes pour vous le rendre.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : GESTION ACTUELLE ET FUTURE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ	5
---	----------

I. ORIGINE ET GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES	7
--	----------

I.1. ORIGINE DES DÉCHETS RADIOACTIFS	7
I.2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉCHETS RADIOACTIFS	8
I.3. LE CYCLE DU COMBUSTIBLE « UOX1 – UOX2 » : DU COMBUSTIBLE USÉ AU VERRE R7T7	10
I.4. LES PROCÉDÉS DE VITRIFICATION	16

II. ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES – OPPORTUNITÉ POUR UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT	18
--	-----------

II.1. COMBUSTIBLES À HAUT TAUX DE COMBUSTION ET SOLUTIONS DE DÉCHETS ASSOCIÉES	18
II.2. OPPORTUNITÉ DE MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT	19
II.3. FORMULATION DES VERRES À HAUT TAUX D'INCORPORATION	19

III. CONCLUSION	30
------------------------------	-----------

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
--	-----------

CHAPITRE 2 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE – EFFET DES ÉLÉMENTS SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU VERRE	35
--	-----------

I. DESCRIPTION STRUCTURALE DES VERRES D'OXYDES ALUMINO-BOROSILICATÉS PERALCALINS ET PERALUMINEUX RICHES EN TERRES RARES	37
--	-----------

I.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX	37
I.2. EFFET DU BORE	40
I.3. EFFET DES TERRES RARES	42

II. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	45
--	-----------

II.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION	46
II.2. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA VISCOSITÉ	48
II.3. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	52

III. EFFET DU BORE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	55
--	-----------

III.1. EFFET DU BORE SUR LA TENDANCE À LA TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION	55
III.2. EFFET DU BORE SUR LA VISCOSITÉ	57
III.3. EFFET DU BORE SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	57

IV. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	59
---	-----------

IV.1. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION	59
IV.2. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA VISCOSITÉ	62
IV.3. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	64

V. CONCLUSION	65
VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES RELATIONS COMPOSITION – PROPRIÉTÉS DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS69

I. QUESTIONS POSÉES – OBJECTIFS DE L'ÉTUDE – CHOIX DU SYSTÈME.....	71
I.1. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	71
I.2. QUESTIONS POSÉES.....	72
I.3. CHOIX DU SYSTÈME.....	73
II. MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES	73
II.1. INTÉRÊTS DES PLANS D'EXPÉRIENCES	73
II.2. MISE EN PLACE DU PLAN D'EXPÉRIENCES.....	74
II.3. BILAN SUR LA MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES	84
III. ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	85
III.1. CARACTÉRISATION DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS.....	85
III.2. DÉTERMINATION DU MODÈLE EMPIRIQUE CONCERNANT LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	87
III.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION – TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	89
IV. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	93
IV.1. MESURE DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES	93
IV.2. DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES DE VISCOSITÉ.....	96
IV.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION – VISCOSITÉ À 1300°C	100
V. ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	105
V.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES CP ET RLT	105
V.2. DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES RELIANT LA COMPOSITION AU CARACTÈRE HOMOGÈNE/INHOMOGÈNE DES VERRES CP ET RLT	116
V.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION – HOMOGÉNÉITÉ DES VERRES CP ET RLT	123
V.4. APPORT DES TRAITEMENTS THERMIQUES ISOTHERMES	133
VI. CONCLUSION	136
VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DU RÔLE STRUCTURAL DES CATIONS Na⁺, Li⁺, Ca²⁺ ET La³⁺ DANS LES VERRES PERALUMINEUX – DÉFINITION D'UN DOMAINE OPTIMISÉ DE COMPOSITION141

I. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DES SÉRIES CAX ET NAX.....	143
I.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES.....	143
I.2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE CaX.....	144
I.3. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE NaX.....	147
I.4. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DES SÉRIES CaX ET NaX.....	151
I.5. BILAN MICROSTRUCTURAL ET STRUCTURAL SUR LES SÉRIES CaX ET NaX.....	161

II. DÉFINITION D'UN DOMAINE OPTIMISÉ DE COMPOSITION	163
II.1. OBJECTIF ET MÉTHODE APPLIQUÉE.....	163
II.2. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE HOMOGÈNE.....	164
II.3. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE FLUIDE.....	166
II.4. BILAN SUR LE NOUVEAU DOMAINE DE COMPOSITION DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS.....	169
III. CONCLUSION	172
IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	174
 CHAPITRE 5 : ÉTUDE DES VERRES PERALUMINEUX COMPLEXES	175
I. ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES À 22,5% EN PFA.....	178
I.1. CHOIX DES COMPOSITIONS	178
I.2. ÉLABORATION DES VERRES COMPLEXES À 22,5% PFA (SANS PLATINOÏDES)	180
I.3. CAS DU VERRE PLEX-OPTC-22,5 (ÉLABORATION AVEC PLATINOÏDES ET À PLUS BASSE TEMPÉRATURE)....	188
I.4. BILAN DE L'ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX À 22,5% PFA.....	192
II. AUGMENTATION DE LA TENEUR EN PFA.....	193
II.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES	193
II.2. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES	194
II.3. BILAN SUR L'HOMOGÉNÉITÉ DES VERRES PERALUMINEUX AVEC UNE TENEUR EN PFA CROISSANTE	198
III. DURABILITÉ CHIMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX.....	200
III.1. MÉCANISMES ET CINÉTIQUES D'ALTÉRATION DES VERRES PAR L'EAU	200
III.2. PRÉSENTATION DES VERRES ALTÉRÉS ET SUIVI DE L'ALTÉRATION.....	203
III.3. VITESSE INITIALE D'ALTÉRATION V_0	204
III.4. VITESSE RÉSIDUELLE D'ALTÉRATION V_R	206
III.5. REPRISES D'ALTÉRATION	213
III.6. BILAN SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRES PERALUMINEUX.....	220
IV. CONCLUSION	222
V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	225
 CONCLUSION GÉNÉRALE	229
 ANNEXE 1 : COMPLÉMENT D'INFORMATION SUR LA STRUCTURE DES VERRES	235
ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DES VERRES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	249
ANNEXE 3 : DONNÉES EXPÉRIMENTALES	259

Introduction générale

Dotée de 58 réacteurs nucléaires, la France produit plus des trois quarts de son électricité via l'énergie nucléaire. Cette industrie génère des déchets radioactifs qui doivent être catégorisés, traités, conditionnés et enfin stockés. La France a fait le choix de retraiter le combustible nucléaire usé afin d'en extraire les éléments énergétiquement valorisables tels que l'uranium et le plutonium. A l'issue du retraitement, les éléments non valorisables (Produits de Fission et Actinides mineurs (PFA)) sont considérés comme des déchets ultimes et sont conditionnés dans une matrice stable, permettant leur immobilisation sur le long terme. Aujourd'hui, la solution de référence pour le conditionnement des solutions de produits de fission des combustibles « UOX » est la vitrification au sein du verre borosilicaté « R7T7 », noms des ateliers de vitrification du centre de retraitement de La Hague.

Dans la perspective d'une potentielle augmentation du taux de combustion du combustible nucléaire, les solutions de déchets sont attendues plus riches en produits de fission et en actinides mineurs. Afin de garantir un conditionnement performant de ces nouveaux flux de déchets, de nouvelles matrices vitreuses sont à l'étude. Les nouvelles matrices recherchées devront répondre aux spécificités suivantes : une bonne homogénéité de la fonte, une faible tendance à la cristallisation, une excellente stabilité thermique et un excellent comportement à long terme. Par ailleurs, leur élaboration doit être compatible avec le procédé de vitrification en creuset froid présent à La Hague, où une faible viscosité de la fonte verrière est recherchée à la température d'élaboration ($T \leq 1300^{\circ}\text{C}$).

Les recherches entreprises au CEA depuis 2001 ont mené à l'obtention d'un verre permettant d'incorporer une teneur en PFA de 22,5 % massiques (Verre HTI-22,5). Ce verre, dit « peralcalin » en raison de son excès d'ions modificateurs vis-à-vis des ions aluminium, présente pour principale limite en tant que matrice de conditionnement, la cristallisation d'une phase apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à l'issue de son refroidissement à cœur de conteneur. Depuis 2010, les verres « peralumineux » (présentant un défaut d'ions modificateurs vis-à-vis des ions aluminium) sont étudiés comme une possible alternative au conditionnement de ces nouveaux flux de déchets. Ces verres ont montré un excellent potentiel pour le conditionnement des solutions de PFA : faible tendance à la cristallisation, température de transition vitreuse (T_g) élevée ainsi que des premières données sur leur durabilité chimique prometteuses. Néanmoins, ces compositions réfractaires sont réfractaires, caractérisées souvent par des viscosités trop élevées pour pouvoir être élaborées en creuset froid.

L'objectif de cette étude est donc de mieux comprendre les relations entre la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques de ces matrices afin d'en optimiser la formulation.

Une première partie de l'étude a été dédiée aux compositions de verres dits « simplifiés » à sept oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$), au travers d'un plan d'expériences constitué de quinze verres et de six verres de validation. Ces matrices ont été caractérisées expérimentalement en termes de température de transition vitreuse (DSC), viscosité (rhéomètre à contrainte imposée) et microstructure en distinguant notamment les verres coulés sur plaque, permettant d'approcher au mieux l'état de la fonte, et les verres refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de simuler un refroidissement du verre à cœur de conteneur (caractérisations DRX – MEB – MET – STEM). Ces résultats ont par la suite été reliés à la composition chimique à l'aide de modèles linéaires du premier ordre. Ces modèles ont permis d'une part, de déterminer et de quantifier le rôle de chacun de ces sept oxydes sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux (T_g , viscosité et microstructure) et d'autre part, d'apporter des éléments de compréhension à l'organisation structurale des verres peralumineux.

La structure du réseau vitreux de ces matrices a également été sondée par spectroscopie RMN afin d'analyser les rôles structuraux de Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} . Pour ce faire, deux séries paramétriques de verres simplifiés ont été analysées par RMN du solide (^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{11}B) :

- Une première série où le rapport $[\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ augmente, afin de déterminer si la substitution d'un oxyde d'alcalin par un oxyde d'alcalino-terreux a des conséquences sur l'organisation structurale des verres peralumineux.
- Une seconde série où le rapport $[\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Li}_2\text{O}])$ augmente, dans le but de déterminer d'éventuelles différences structurales en fonction de la nature de l'oxyde d'alcalin présent dans la composition verrière. L'existence d'un éventuel effet alcalin mixte dans ce réseau complexe a été regardée.

Ces caractérisations microstructurales et structurales des verres simplifiés permettront, *in fine*, de définir un domaine de composition validé, en bonne adéquation avec l'ensemble des spécificités requises pour une matrice de conditionnement.

A l'issue de cette étude sur des verres simplifiés, une étude sur des verres dits « complexes », c'est-à-dire des verres contenant l'ensemble du spectre de déchets simulés, a été réalisée. Cette partie a eu pour but, de valider la transposition entre verres simplifiés et verres complexes, ainsi que la transposition des modèles établis sur verres simplifiés. Cette étude a également permis d'évaluer l'effet des platinoïdes et d'une élaboration à plus basse température sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux. Par ailleurs, les limites d'incorporation des éléments dits « gênants » à la vitrification tels que le molybdène et les terres rares ont été déterminées en caractérisant l'homogénéité des verres en fonction de la teneur en PFA. La durabilité chimique de ces matrices a également été étudiée en distinguant les vitesses initiales et résiduelles de dissolution du verre en eau pure et/ou en solution

représentative des conditions de stockage géologiques, telles qu'en eau du COx (Callovo-Oxfordien). Par ailleurs, afin de statuer sur la potentialité d'apparition de phénomènes de reprise d'altération et de déterminer les phases secondaires susceptibles de se former, l'altération d'un verre peralumineux dans des conditions expérimentales extrêmement pénalisantes ($T=90^{\circ}\text{C}$ et pH basique) a été étudiée.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres. Le chapitre 1 détaille le contexte dans lequel cette étude s'inscrit et met l'accent sur les potentialités qu'offrent les verres peralumineux pour le conditionnement des solutions de type « UOX3 ». Le chapitre 2 présente une étude bibliographique de l'effet des oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, de bore et de terres rares sur la structure et les propriétés physico-chimiques des verres alumino-borosilicatés. Le chapitre 3 présente la caractérisation des verres simplifiés en termes de température de transition vitreuse, viscosité et microstructure. Ce chapitre permet d'établir des modèles mathématiques reliant la composition chimique aux propriétés physico-chimiques des verres peralumineux. Le chapitre 4 aborde d'une part, l'étude microstructurale et structurale des deux séries paramétriques de verres et d'autre part, la définition d'un domaine optimal de composition à partir d'une étude statistique portant sur cent mille verres, et l'optimisation de critères. Enfin, le chapitre 5 présente l'étude des verres peralumineux complexes en distinguant dans une première partie la microstructure, la température de transition vitreuse et la viscosité de ces matrices, et dans une seconde partie leur durabilité chimique. Le manuscrit se termine par une conclusion générale, mettant en perspective la potentialité des verres peralumineux comme matrice de conditionnement des flux de déchets enrichis en actinides mineurs.

Chapitre 1.

Gestion actuelle et future des déchets nucléaires de haute activité

I. ORIGINE ET GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES.....	7
I.1. ORIGINE DES DÉCHETS RADIOACTIFS.....	7
I.2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉCHETS RADIOACTIFS.....	8
I.3. LE CYCLE DU COMBUSTIBLE « UOX1 – UOX2 » : DU COMBUSTIBLE USÉ AU VERRE R7T7	10
I.4. LES PROCÉDÉS DE VITRIFICATION.....	16
II. ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES – OPPORTUNITÉ POUR UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT	18
II.1. COMBUSTIBLES À HAUT TAUX DE COMBUSTION ET SOLUTIONS DE DÉCHETS ASSOCIÉES	18
II.2. OPPORTUNITÉ DE MISE AU POINT D’UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT	19
II.3. FORMULATION DES VERRES À HAUT TAUX D’INCORPORATION.....	19
III. CONCLUSION	30
IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32

Chapitre 1.

Gestion actuelle et future des déchets nucléaires de haute activité

Afin de mieux appréhender le contexte dans lequel s'inscrit cette étude, ce chapitre aborde des notions générales sur la gestion actuelle de ces déchets, et notamment sur la vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue. Il est également abordé l'opportunité de mettre au point une nouvelle matrice de conditionnement, afin d'incorporer, de façon pérenne, l'ensemble des éléments contenus dans les solutions de déchets des futurs combustibles. Se distinguent alors les verres dits « peralcalins » (actuellement utilisés à La Hague) des verres dits « peralumineux », dont la mise au point d'une formulation est encore à l'état de recherche et constitue la base de notre étude.

I. ORIGINE ET GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES

I.1. ORIGINE DES DÉCHETS RADIOACTIFS

L'Agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE définit un déchet radioactif comme *« toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu »*¹.

La production annuelle de ces déchets radioactifs est estimée en France à 55 000 m³. Elle a principalement pour origine la production d'électricité, via les centrales nucléaires ainsi que les usines dédiées à la fabrication et au retraitement du combustible nucléaire. Cette part représente près de 62 % du volume de déchets radioactifs produits. L'utilisation de radionucléides dans les centres hospitaliers, les laboratoires de recherche et dans le secteur lié à la Défense nationale est à l'origine de 38 % des déchets restants².

I.2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉCHETS RADIOACTIFS

Ces déchets radioactifs nécessitent des traitements et des conditions d'entreposage/stockage qui leur sont propres en fonction de leur nature physique et chimique. En France, la classification des déchets radioactifs repose sur deux paramètres liés à la nature des radionucléides contenus dans le déchet:

- **Le niveau de radioactivité du déchet**, c'est-à-dire le type des rayonnements (alpha, bêta, gamma, neutron) émis lors de la désintégration d'un radionucléide ainsi que l'activité associée. L'activité de l'élément correspond au nombre de désintégrations par unité de temps et s'exprime en Becquerel (Bq) ou en Curie ($1 \text{ Cu} = 3,7.10^{10} \text{ Bq}$).
- **La période radioactive (ou demi-vie)** est le temps nécessaire afin que la moitié des radionucléides considérés se soit désintégrée. Les déchets radioactifs sont dits « à vie courte » lorsque leur période radioactive n'excède pas 31 ans et « à vie longue » dans le cas contraire.

Suivant ces deux paramètres, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) et l'Agence Nationale pour la gestion des déchets RadioActifs (ANDRA), ont classé les déchets radioactifs en cinq catégories (Tableau 1)³ :

- **Les déchets à vie très courte (VTC)** sont principalement issus du milieu hospitalier et sont constitués de radionucléides à vie très courte (période radioactive inférieure à 100 jours). Ils sont entreposés sur place le temps que leur radioactivité disparaisse (durée allant de quelques jours à quelques mois).
- **Les déchets de très faible activité (TFA) [activité inférieure à 100 Bq/g]** sont essentiellement issus du démantèlement des installations nucléaires et se présentent sous forme de gravats et de ferrailles. En attendant que la radioactivité de ces déchets, qui contribue à moins de 0,01% de la radioactivité totale produite en France, ait diminué, ils sont stockés dans le département de l'Aube au Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires).
- **Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL, appelés aussi déchets de classe A) [activité comprise entre 10^4 et 10^5 Bq/g et période radioactive supérieure à 31 ans]** sont principalement des déchets radifères (d'origine industrielle non électronucléaire) et des déchets de graphite provenant de l'exploitation et du démantèlement des premières centrales nucléaires (réacteurs UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz). Ils représentent près de 6% du volume de déchets nucléaires français pour seulement 0,01% de la radioactivité totale. Leur stockage à faible profondeur est actuellement à l'étude.
- **Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FA/MA-VC) [activité comprise entre 10^2 et 10^6 Bq/g et période radioactive inférieure à 31 ans]** sont principalement des

déchets liés à la maintenance et au fonctionnement des centrales nucléaires et des installations du cycle du combustible (outils, gants, filtres...). Ces déchets, qui contiennent principalement des radionucléides à vie courte tels que le cobalt 60 ou le césium 137, peuvent aussi contenir des radionucléides à vie longue mais en très faible quantité. Les déchets FA/MA-VC, qui représentent la majorité du volume des déchets nucléaires (60%) pour seulement 0,01% de la radioactivité totale, sont stockés en surface le temps que leur radioactivité devienne négligeable (environ 300 ans).

- **Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL, appelés aussi déchets de classe B) [activité comprise entre 10^6 et 10^9 Bq/g et période radioactive supérieure à 31 ans]** proviennent principalement des usines du cycle du combustible (restes des structures métalliques ayant contenu le combustible et des boues provenant des opérations de traitement des effluents), ainsi que des centres de recherche du CEA. Les déchets MA-VL sont stabilisés au sein de matrice en bitume ou à base de ciment. Parce qu'ils contiennent des radionucléides à vie longue en quantité trop importante, ces déchets (qui représentent près de 3% du volume des déchets radioactifs et 2% de la radioactivité) ne peuvent être stockés en surface. Ils sont actuellement entreposés par les producteurs (CEA et Areva) dans l'attente de disposer d'une solution de gestion à long terme.
- **Les déchets de haute activité à vie longue (HA-VL, appelés aussi déchets de classe C) [activité supérieure à 10^9 Bq/g et période radioactive supérieure à 31 ans]**, qui proviennent essentiellement du retraitement du combustible usé ou du combustible usé lui-même (si ce dernier n'est pas retraité), sont constitués des produits de fission, d'activation et des actinides mineurs dits « PFA ». Bien qu'ils ne représentent qu'une infime partie du volume total produit (0,2%), ils contribuent à plus de 98% de la radioactivité totale. En France, le combustible usé est retraité. Les déchets ultimes, radioactifs pendant plusieurs millénaires, sont vitrifiés et conditionnés dans des colis standards en acier inoxydable. Ils sont actuellement entreposés dans des structures bétonnées sur les sites des usines de retraitement (sur le site Areva de la Hague). Cette classe de déchets, que nous considérerons dans la suite de ce travail, est destinée à un stockage géologique profond.

Le devenir immédiat ou à long terme des déchets radioactifs et notamment des déchets HA-VL, est un enjeu primordial pour les exploitants de l'énergie nucléaire et les pouvoirs publics. Par conséquent, la France a mis en œuvre une politique publique afin de définir la gestion des déchets de haute et moyenne activité à vie longue. Ce cadre législatif, initié en 1991 par la loi Bataille⁴ et consolidé en 2006 (par la loi du 28 juin 2006)⁵, a défini trois axes de recherches :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments à vie longue ;

- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible en couches géologiques profondes ;
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

	Vie très courte (période < 100 jours)	Vie courte (période ≤ 31 ans)	Vie longue (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive	Stockage de surface dans le centre de stockage de l'Aube (Cires)	
Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans la loi du 28 juin 2006)
Moyenne activité (MA)			Stockage profond (à l'étude dans la loi du 28 juin 2006)
Haute activité (HA)	/	Stockage profond (à l'étude dans la loi du 28 juin 2006)	

Tableau 1. Classification des déchets radioactifs en France³.

I.3. LE CYCLE DU COMBUSTIBLE « UOX1 – UOX2 » : DU COMBUSTIBLE USÉ AU VERRE R7T7

I.3.1. Composition des combustibles « UOX1 - UOX2 » usés

En France, les combustibles utilisés dans les centrales nucléaires fonctionnant avec des réacteurs à eau pressurisée (REP) sont constitués d'oxyde d'uranium enrichi à hauteur de 3,5 et 3,8% en ²³⁵U. Ces combustibles, dénommés respectivement combustibles « UOX1 » et « UOX2 », présentent des taux de combustion de 33GWj/t et 45GWj/t. A la suite de trois années de fonctionnement, le combustible est dit « usé ». Il est alors constitué, dans le cas d'un combustible « UOX1 », de près de 95% d'uranium (dont 0,9% d'²³⁵U), de transuraniens (1% de Pu et 0,1% d'actinides mineurs (Np, Am et Cm)) et de 4% de produits de fission^{4,6}.

I.3.2. Le retraitement du combustible nucléaire

a) L'INTÉRÊT DU RETRAITEMENT

La gestion de ce combustible irradié diffère selon les pays. Les Etats-Unis et la Suède considèrent que l'ensemble du combustible usé est un déchet ; et que par conséquent, il doit être stocké définitivement en couches géologiques profondes. Dans ce cas, la radiotoxicité du

combustible est principalement imposée par celle du plutonium, et 200 000 années sont nécessaires afin que l'ensemble du combustible utilisé retrouve une radiotoxicité inférieure ou égale à celle du minerai d'uranium naturel (Figure 1).

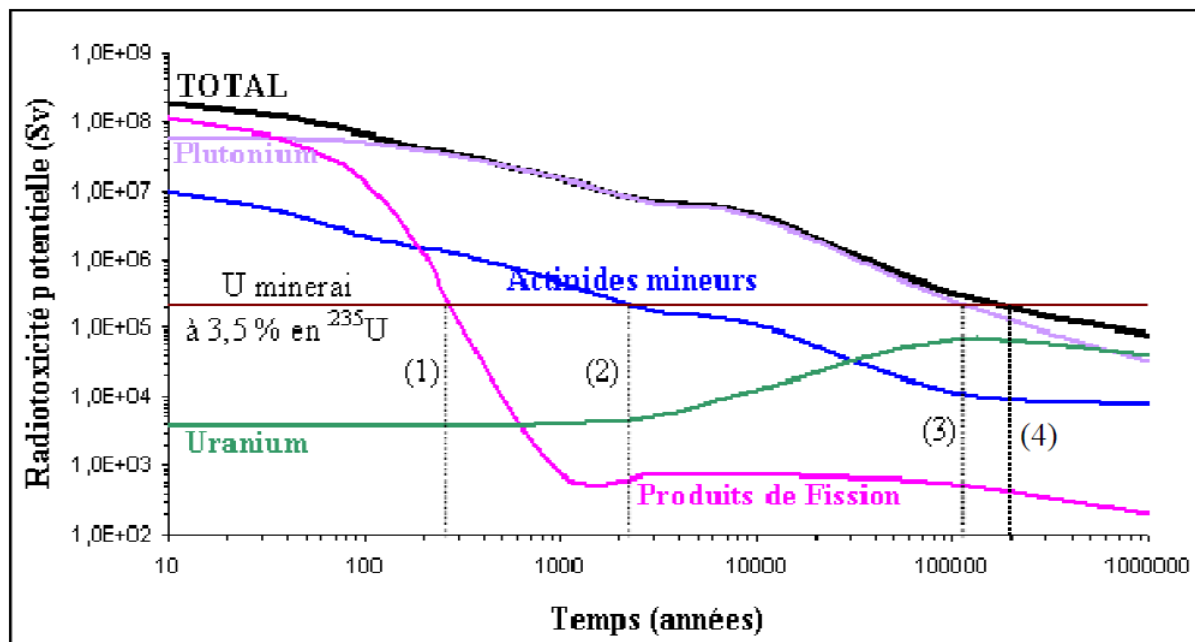


Figure 1. Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique pour un combustible utilisé « UOX1 » (enrichi à hauteur de 3,5 % d' ^{235}U), exprimé en sievert/tonne de métal lourd initial (Sv/tmli). Les repères (1), (2), (3) et (4) indiquent le temps nécessaire afin que la radiotoxicité potentielle 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 ^{235}U .

La France, le Royaume-Uni, le Japon et la Russie, ont adopté la voie du retraitement du combustible utilisé. Elle vise à extraire, via le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction), les éléments énergétiquement valorisables tels que le plutonium et l'uranium. Cette démarche permet non seulement d'assurer la production en électricité sur le long terme (via la fabrication de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium MOX (Mixed Oxide fuel) à partir du combustible utilisé) ; mais elle permet aussi de diminuer le volume et la radiotoxicité des déchets HA-VL. En effet, après extraction du plutonium et de l'uranium, la radiotoxicité de ces déchets est alors imposée par celle des actinides mineurs et de leurs descendants. Dans ce cas, 2000 années sont nécessaires afin que l'ensemble des déchets ultimes retrouve une radiotoxicité inférieure ou égale à celle du minerai d'origine (Figure 1).

b) LES ÉTAPES DU RETRAITEMENT

Après trois années de fonctionnement, le combustible irradié émet un rayonnement intense. Il est de ce fait, placé trois à cinq ans dans une piscine de désactivation afin de laisser décroître la radioactivité de l'ensemble des radionucléides présents, et notamment ceux à vie

courte. L'extraction de l'uranium et du plutonium se fait sur le site de la Hague (Areva) via le procédé PUREX. Les crayons de combustibles sont, après séparation des têtes et des embouts de l'assemblage, cisailés puis dissous à chaud dans une solution d'acide nitrique. Après une étape de centrifugation, les éléments insolubles, dits aussi « fines de dissolution » (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Sn, Sb, Zr), sont extraits et stockés séparément. L'ajout d'un solvant, le tributyl phosphate (TBP), permet d'extraire l'uranium et le plutonium des solutions nitriques à hauteur de 99,8%⁷. Les solutions de produits de fission qui en résultent, sont entreposées un an en cuve de stockage avant d'être vitrifiées.

I.3.3. La composition des solutions de produits de fission issues des combustibles « UOX1 – UOX2 »

A l'issue de l'extraction du plutonium et de l'uranium du combustible utilisé par le procédé PUREX, les solutions contiennent divers éléments tels que les produits de fission, les actinides mineurs et les éléments chimiques additionnels :

- **Les produits de fission** sont constitués d'éléments de transition (Mo, Zr, etc...), d'alcalins (Cs, Rb), d'alcalino-terreux (Sr, Ba), de chalcogénures (Se, Te), des métaux nobles (Ru, Rh, Pd) et des lanthanides (représentant près de 30% massiques de la totalité des oxydes présents en solution). Il est à noter que l'ensemble des quatre premières terres rares (La, Ce, Pr, Nd) représentent près de 90% de la teneur totale des lanthanides.
- **Les actinides mineurs** constitués des éléments transuraniens (Am, Cm et Np) ne représentent que 0,1% massiques de la totalité des oxydes présents en solution. A ces radionucléides viennent s'ajouter l'uranium et le plutonium résiduels non extraits par le procédé PUREX.
- **Les éléments chimiques** additionnels sont pour la plupart des éléments stables et proviennent des étapes de rinçage alcalin des installations (Na), de la dégradation des solvants (P) ou de la corrosion des cuves en acier inoxydables (Fe, Cr, Ni).

Ces solutions de produits de fission, dont la composition est détaillée au Tableau 2, doivent être conditionnées au sein d'une matrice stable sur le long terme afin de limiter la dissémination des radionucléides dans la biosphère.

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	473,30
SrO	988,24	PuO ₂	7,10
Y ₂ O ₃	587,15	AmO ₂	363,94
ZrO ₂	4870,98	CmO ₂	28,71
MoO ₃	5017,74	Eléments additionnels	
TcO ₂	1091,11	Na ₂ O	13499,56
RuO ₂	2846,43	Fe ₂ O ₃	8580,60
Rh	488,30	NiO	1221,70
Pd	1245,40	Cr ₂ O ₃	1490,73
Ag ₂ O	82,35	P ₂ O ₅	835,96
CdO	89,03	ZrO ₂	1350,90
In ₂ O ₃	1,80		
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	1300,20		
Nd ₂ O ₃	4672,37		
Pm ₂ O ₃	79,62		
Sm ₂ O ₃	923,30		
Eu ₂ O ₃	151,80		
Gd ₂ O ₃	87,74		
Tb ₂ O ₃	2,16		
Dy ₂ O ₃	1,04		

Tableau 2. Composition des solutions de déchets obtenues après retraitement de combustible usé « UOX1 » (après trois années d'entreposage dans une piscine de désactivation et une année d'entreposage dans des cuves de stockage après retraitement par procédé PUREX)⁸.

I.3.4. La nécessité de conditionner les solutions de produits de fission

Les solutions de produits de fission, qui se présentent sous forme liquide, ne peuvent être indéfiniment conservées dans les cuves d'entreposage. En effet, la corrosion de ces cuves mènerait, sur des temps relativement courts, à la dissémination de radionucléides dans la biosphère. Il est par conséquent, nécessaire de conditionner ces éléments dans une matrice solide, stable et durable afin d'assurer le confinement de ces radionucléides sur des temps compatibles avec leur période radioactive. Le principe de sûreté qui a été adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement : la matrice de conditionnement, la barrière ouvragée et enfin la formation géologique. En étant la première barrière de confinement, la matrice de conditionnement, doit être parfaitement caractérisée afin de garantir son comportement à long terme.

I.3.5. Le choix du verre comme matrice de conditionnement

Des programmes de recherches ont été entrepris dès la fin des années 1950 afin de déterminer une matrice de conditionnement capable d'assurer un confinement efficace des radionucléides. Parmi les différentes matrices envisagées, le choix du verre comme matrice de

conditionnement des produits de fission et des actinides mineurs s'est rapidement imposé. A commencer par leur relative simplicité d'élaboration à l'échelle industrielle, les verres présentent, de par leur caractère amorphe, un certain nombre d'avantages pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue. Ils permettent d'intégrer l'intégralité des produits de fission et des actinides mineurs via la formation de liaisons iono-covalentes entre les radionucléides et les constituants du verre⁽¹⁾. Ce confinement, à l'échelle atomique, est à coupler avec le fait que le verre permet d'accepter d'importantes fluctuations dans la composition des solutions de déchets à confiner. Enfin, les matrices vitreuses, qui constituent la première barrière au relâchement des radionucléides dans la biosphère, peuvent présenter un excellent comportement à long terme, tant sur le point de résistance à l'altération en phase aqueuse que sur la tenue à l'auto-irradiation.

I.3.6. Les contraintes imposées à la matrice de conditionnement

Afin d'assurer son rôle de matrice de conditionnement des déchets HA-VL, le verre se doit de présenter des propriétés physico-chimiques en accord avec le cahier des charges suivant :

- **Une température d'élaboration en accord avec le procédé de vitrification** (fixée entre 1100 et 1150°C dans le cas du creuset chaud et au maximum à 1300°C dans le cas du creuset froid, voir paragraphe I.4).
- **Une viscosité à la température d'élaboration comprise entre 20 et 100 dPa.s (Poises)** afin d'assurer une bonne coulée du verre en fusion dans le conteneur tout en s'affranchissant des problèmes liés à la sédimentation des platinoïdes (Pd, Ru, Rh).
- **Une teneur en produits de fission et actinides mineurs (PFA) permettant d'obtenir une fonte homogène (hors considération des platinoïdes).**
- **Une faible tendance à la dévitrification de la matrice finale**, c'est-à-dire, obtenir un verre très peu cristallisé au cours de son refroidissement en conteneur (vitesse estimée à 1°C/min). En effet, la dévitrification est considérée comme néfaste pour de multiples raisons :
 - Risque d'appauvrissement significatif de certains éléments constitutifs de la phase vitreuse, modifiant ainsi la composition et les propriétés du verre résiduel (notamment la durabilité chimique).

⁽¹⁾ Seuls les platinoïdes (Pd, Ru, Rh) ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse. Ils se présentent sous la forme de particules cristallisées RuO₂, d'alliages métalliques Pd-Te ou de Rh (sous forme métallique).

- Amorphisation des phases cristallines sous l'effet de l'irradiation, pouvant provoquer l'apparition de fractures au sein du colis via le gonflement volumique de ces phases cristallines (augmentation de la surface spécifique).
- **Une bonne stabilité thermique sur le long terme**, ce qui se traduit par une température de transition vitreuse supérieure de 100°C à celle atteinte à l'intérieur du colis (400°C), afin notamment d'éviter tout risque de cristallisation de la matrice due à l'énergie thermique produite par les radionucléides⁹.
- **Un très bon comportement à long terme**, ce qui se traduit par une excellente résistance à l'altération ainsi qu'une bonne stabilité sous irradiation.
- **Une résistivité électrique dans la fonte verrière comprise entre 2 et 10 Ω .cm**, dans le cas d'une élaboration en creuset froid.

I.3.7. Le verre R7T7 comme matrice de conditionnement

Le choix d'une matrice vitreuse, adaptée au confinement des déchets ultimes, résulte d'un bon compromis entre l'ensemble des propriétés du verre, qui garantissent d'une part, son caractère confinant (durabilité chimique, tenue à l'auto-irradiation, stabilité thermique...) et d'autre part, sa faisabilité technologique (température d'élaboration, volatilisation des éléments...). Les recherches effectuées en France et au Canada, ont mené, dès la fin des années 1960, à la formulation d'un verre aluminoborosilicaté de sodium comme matrice de conditionnement des déchets HA-VL. Ce verre, nommé « verre R7T7 » et dont la composition nominale est indiquée ci-dessous (Tableau 3) permet l'incorporation de l'ensemble des radionucléides des solutions de PFA avec un taux de charge compris entre 4,2 et 18,5 % massiques. Le verre R7T7 présente des propriétés physico-chimiques en parfait accord avec le cahier des charges imposé (Tableau 4).

Oxydes	Composition nominale R7T7 (% massique)
SiO ₂	45,1
B ₂ O ₃	13,9
Al ₂ O ₃	4,9
Na ₂ O	9,8
CaO	4,0
Fe ₂ O ₃	2,9
NiO	0,4
Cr ₂ O ₃	0,5
P ₂ O ₅	0,3
Li ₂ O	2,0
ZnO	2,5
Oxydes (PF + Zr + actinides) + Suspension de fines	12,8

Tableau 3. Composition nominale du verre R7T7 (% massique)^{10,11}.

Température d'élaboration	1150°C
Viscosité à la coulée	87 dPa.s à 1100°C
T _g	515°C
Descente en température (1°C/min)	Verre homogène
Durabilité chimique	V ₀ = 2 g/m ² /jour V _R = 3.10 ⁻⁴ g/m ² /jour

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques du verre R7T7¹¹.

I.4. LES PROCÉDÉS DE VITRIFICATION

I.4.1. La vitrification en « pot chaud »

Les solutions de déchets issues du combustible irradié sont, depuis la création de l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) en 1978 et des ateliers R7 et T7 à la Hague (respectivement en 1989 et 1992), vitrifiées via un procédé continu en deux étapes : la calcination et la vitrification (Figure 2). Dans un premier temps, les solutions de « fines de cisailage » et des produits de fission, qui ont été préalablement mélangées, sont introduites dans un calcinateur chauffé aux alentours de 400°C. Cette étape permet aux solutions de passer d'un état liquide (sous forme de nitrate) à un état solide. Ensuite, le calcinat tombe par

gravité avec de la fritte de verre⁽²⁾ dans un four de fusion qui est chauffé (par chauffage direct) à une température inférieure à 1100 - 1150°C. Cette seconde étape permet la vitrification via la réaction entre la fritte de verre en fusion et le calcinat. Une vanne thermique, située à la base du four, est ensuite ouverte afin de couler la fonte dans un conteneur en acier inoxydable, dit « CSD-V » (Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés). Le conteneur, rempli par deux coulées de verre de 200 kg chacune, est ensuite fermé par soudage, décontaminé et entreposé dans un puits ventilé en attendant d'être stocké définitivement.

Ce procédé de vitrification comporte certaines limitations :

- **La durée de vie** des pots métalliques de fusion est limitée à 5000 heures.
- **Une température d'élaboration limitée à 1150°C**, qui par conséquent, restreint les compositions de verres pouvant être utilisées.

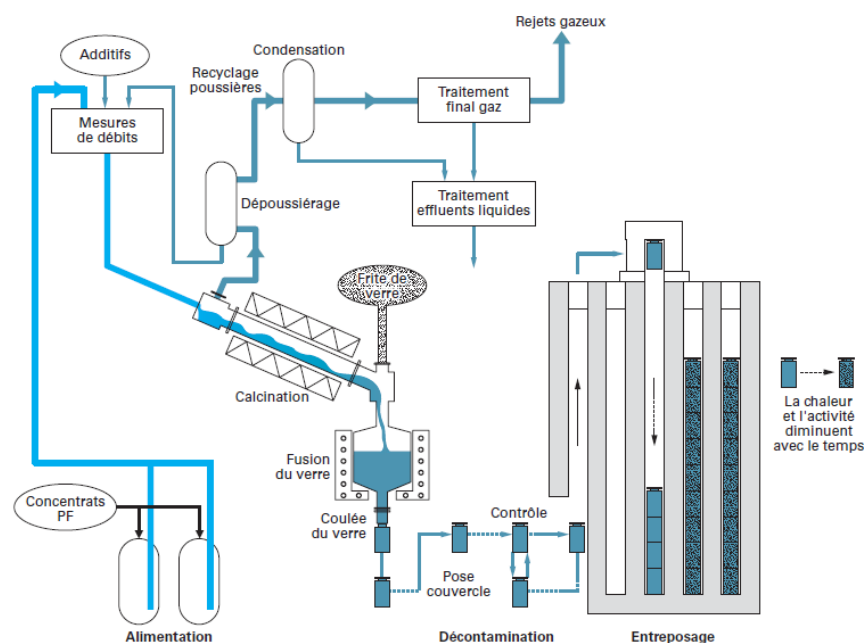


Figure 2. Principe du procédé français de vitrification en deux étapes (calcination – vitrification) utilisé à La Hague¹⁰.

1.4.2. La vitrification en « creuset froid »

Une nouvelle technologie dite de « fusion en creuset froid » a été développée et mise en service à la Hague en 2010¹¹. Dans ce procédé, le mélange de fritte de verre et de calcinat

⁽²⁾ La fritte de verre est un verre aluminoborosilicaté (sous forme de paillettes) contenant les oxydes nécessaires à la formation d'un verre tels que les oxydes formateurs SiO_2 et B_2O_3 .

est chauffé par induction directe, via l'utilisation d'un champ électromagnétique alternatif. Par ailleurs, du fait que les parois du four soient en permanence refroidies par une circulation d'eau, une fine couche de verre solide vient se former à l'interface fonte/paroi (Figure 3). Cette fine couche de verre, appelée auto-creuset, vient protéger les parois du four contre la corrosion. Elle permet ainsi d'augmenter non seulement la durée de vie du four, mais également les températures d'élaboration par rapport au procédé de vitrification vu précédemment. Cette nouvelle technologie autorise donc le développement de matrices de conditionnement plus réfractaires, permettant d'augmenter avec la température, la solubilité de certains éléments.

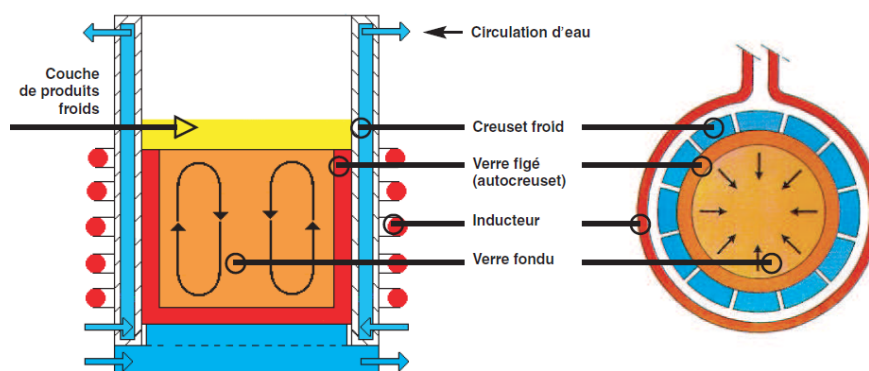


Figure 3. Schéma du principe de fonctionnement d'un four en creuset froid¹¹.

II. ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES – OPPORTUNITÉ POUR UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT

II.1. COMBUSTIBLES À HAUT TAUX DE COMBUSTION ET SOLUTIONS DE DÉCHETS ASSOCIÉES

A l'avenir, un axe d'amélioration envisagé serait d'augmenter encore plus la teneur en ^{235}U (à hauteur de 4,9%) afin d'obtenir un combustible dit « UOX3 » et caractérisé par un taux de combustion potentiellement égal à 60GW/j/t. La durée de vie en réacteur de ce nouveau combustible serait proche de 5 ans (Tableau 5).

Les compositions des solutions de déchets, obtenues après retraitement de ces nouveaux combustibles via le procédé PUREX, évolueraient de ce fait : les solutions de déchets seraient plus concentrées en produits de fission (augmentation linéaire avec le taux de combustion) et enrichies en actinides mineurs (augmentation non linéaire avec le taux de combustion) (Tableau 5).

Combustibles	UOX1	UOX3
Enrichissement en ^{235}U	3,5%	4,9%
Taux de combustion	33 GWj/t	60 GWj/t
Durée en réacteur	3 ans	~ 5 ans
Retraitement à	3 ans	5 ans
Vitrification à	4 ans	6 ans
	955 Kg U	924 Kg U
Composition du combustible utilisé avant traitement	10 Kg Pu	13 Kg Pu
	0,6 Kg AM	1,8 Kg AM
	34 Kg PF	61 Kg PF

Tableau 5. Comparaison d'un combustible de type « UOX1 » et d'un combustible de type « UOX3 ». AM : Actinides mineurs (Np, Am, Cm) ; PF : Produits de fission.

II.2. OPPORTUNITÉ DE MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE MATRICE DE CONDITIONNEMENT

Au sein des solutions de déchets « UOX3 », la teneur en produits de fission est augmentée proportionnellement au taux de combustion. Cependant, un enrichissement en actinides mineurs est à souligner. Le conditionnement de ces solutions au sein de verre R7T7 nécessiterait une forte dilution, et entrainerait par conséquent, une augmentation notable du nombre de colis CSD-V. De plus, l'enrichissement en actinides mineurs dans ces solutions entrainerait une augmentation des émissions alpha.

Depuis plusieurs années, des recherches ont été menées au CEA afin de développer une nouvelle matrice de conditionnement capable d'incorporer un taux de déchets supérieur à celui du verre R7T7 (égal au maximum à 18,5 % massiques), en s'appuyant notamment sur la technologie d'élaboration du verre en creuset froid. Cette technologie permet d'envisager des températures d'élaboration allant jusqu'à 1300°C, permettant l'accès à la formulation de compositions plus réfractaires.

II.3. FORMULATION DES VERRES À HAUT TAUX D'INCORPORATION

Entre 2001 et 2012, des études ont été menées au CEA afin de formuler une composition de verre permettant d'incorporer une plus haute teneur en PFA (environ égale à 20,0 – 22,5% massiques). Les études se sont orientées vers des verres riches en terres rares car ces éléments représentent à eux seuls entre 30 et 35% massiques des produits de fission. Les travaux de thèse d'I. Bardez^{12,13} ont notamment montré, conjointement avec les résultats de H. Li^{14,15,16,17,18,19,20}, qu'une forte concentration en terres rares pouvait engendrer la cristallisation d'une phase apatite de type soit $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (phase obtenue dans les

études d'I. Bardez après refroidissement du verre), soit $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (phase obtenue dans les travaux de H. Li lorsque la teneur en terres rares était supérieure à la limite de solubilité).

II.3.1. Du verre A au verre HTI à 20,5 - 22,5 % massiques d'incorporation en PFA

Les études réalisées sur les verres à haut taux d'incorporation ont débuté en 2001 par les travaux de thèse d'I. Bardez, via la caractérisation de verres simplifiés du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ et de verres dits complexes, simulant l'ensemble du spectre de déchets (substitutions et/ou éliminations de certains éléments présents en quantité insignifiante (Ge, As...) ou difficilement incorporables tels que les platinoïdes (Ru, Rh, Pd)). Cette première étude a mené à la formulation d'un verre riche en terres rares (16% massiques) capable d'incorporer un taux nominal de PFA égal à 17,2 % massiques. Cette première formulation, nommée verre A et dont la composition est indiquée au Tableau 6, présente un bon compromis entre des critères de réduction de volume des déchets (homogénéité du verre pour des taux d'incorporation élevés), de comportement à long terme (stabilité thermique et résistance à l'altération) et enfin des critères technologiques imposés par le procédé de vitrification en creuset froid (température d'élaboration $\leq 1300^\circ\text{C}$ et viscosité associée comprise entre 20 et 100 dPa.s) (Tableau 7).

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus sur le verre A, des études de formulation ont été menées au CEA afin de statuer sur la possibilité d'augmenter la teneur en PFA au sein du verre tout en optimisant sa formulation, notamment dans le but d'abaisser sa température d'élaboration à 1200°C afin de faciliter sa mise en œuvre dans le creuset froid.

Des matrices vitreuses avec des taux de charges de 20,5 et 22,5 % massiques en PFA, respectivement nommées HTI – 20,5% et HTI – 22,5%, ont ainsi été déterminées. Ces verres, dont la composition est indiquée dans le Tableau 6, présentent des propriétés physico-chimiques en parfait accord avec le cahier des charges (Tableau 7). En effet, en excluant la présence d'amas de platinoïdes (éléments insolubles dans la fonte verrière), seule une légère cristallisation des phases de type molybdate de calcium (CaMoO_4), cérianite (CeO_2) et apatite ($\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) est observée pour le verre HTI – 22,5% à l'issue du refroidissement du verre en conteneur. Toutefois, ces cristallisations, aussi faibles soient elles, révèlent les limites d'incorporation d'éléments comme les terres rares (en particulier le cérium) et le molybdène après un refroidissement du verre en conteneur. Il est ainsi intéressant de noter qu'au sein de ces verres HTI élaborés à 1200°C , les limites d'incorporation de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de molybdène sont respectivement comprises entre 1,48 – 1,62% massiques et 2,68 – 2,94% massiques (dans le cas d'un refroidissement du verre à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (noté RLT) depuis l'état fondu (1200°C)). Les études menées sur le verre A et sur son équivalent en verre simplifié (7 oxydes) révèlent, quant à elles, que la phase cristalline $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apparaît

pour des teneurs en terres rares supérieures à 16 % massiques (après refroidissement du verre à 1°C/min).

Oxydes	Verre A (% massique)	Verre HTI 20,5 % (% massique)	Verre HTI 22,5 % (% massique)
SiO ₂	47,70	45,92	44,12
B ₂ O ₃	8,00	9,59	9,21
Al ₂ O ₃	4,00	4,02	4,15
Na ₂ O	7,00	8,76	9,15
CaO	4,00	5,48	5,26
ZrO ₂	3,00	2,70	2,96
Li ₂ O	2,00	1,71	1,64
ZnO	-	0,06	0,07
Fe ₂ O ₃	2,19	2,98	2,93
Cr ₂ O ₃	0,38	0,06	0,07
P ₂ O ₅	0,39	0,26	0,29
SrO	0,42	0,48	0,53
MoO ₃	2,30	2,68	2,94
MnO ₂	0,32	0,57	0,62
SnO ₂	-	0,04	0,04
Cs ₂ O	1,49	1,64	1,8
BaO	0,91	1,03	1,13
TeO ₂	0,33	0,36	0,40
RuO ₂	-	1,57	1,73
Pd	-	1,01	1,11
La ₂ O ₃	3,02	1,83	2,01
Ce ₂ O ₃	3,20	1,48	1,62
Pr ₂ O ₃	1,50	0,80	0,88
Nd ₂ O ₃	7,28	4,24	4,65
Taux d'incorporation	17,20	20,50	22,50
Lanthanides (Fritte + PFA)	15,00	8,35	9,17
Platinoïdes	0,0	2,58	2,84

Tableau 6. Compositions massiques du verre A, du verre HTI 20,50% et HTI 22,50 % avec respectivement des taux d'incorporation en PFA de 17,2 ; 20,5 et 22,5 % massiques.

	Verre A	Verre HTI 20,5%	Verre HTI 22,5%
Température d'élaboration	1300°C	1200°C	1200°C
Viscosité à la coulée	41 dPa.s à 1300°C	-	55 dPa.s à 1200°C
T _g	552°C	-	531°C
Descente en température (1°C/min)	Ca ₂ TR ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ (très faible quantité)	Homogène	Cristallisation hétérogène (CaMoO ₄ + Ca ₂ TR ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ + CeO ₂)
Durabilité chimique	V _{0, (B)} = 0,51 g/m ² /jour	-	V _{0, (B)} = 1,10 g/m ² /jour
	V _{R, (B)} = 1,90.10 ⁻³ g/m ² /jour	-	-

Tableau 7. Propriétés physico-chimiques du verre A^{12,13} et des verres HTI 20,5% et HTI 22,5%.

II.3.2. Des verres peralcalins aux verres peralumineux

La limite de solubilité et/ou la tendance à la cristallisation des verres aluminoborosilicatés riches en terres rares a été étudiée par H. Li et al. (au sein du système SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ – Na₂O – TR₂O₃), par E. Gasnier et al.^{21,22} (SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ – Na₂O – CaO – TR₂O₃), par I. Bardez et al. (SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ – Na₂O – CaO – ZrO₂ – TR₂O₃) et A. Kidari et al.^{23,24} (SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ – Na₂O – CaO – TR₂O₃). Il apparaît ainsi que la teneur maximale en terre rare pouvant être incorporée au sein du réseau avant qu'il y ait séparation de phases ou cristallisation, est fortement dépendante du caractère peralcalin ou peralumineux des verres.

a) INFLUENCE DU CARACTÈRE PERACALIN/PERALUMINEUX DU VERRE SUR LA TENDANCE A CRISTALLISER

Le verre est dit « peralcalin » lorsque le rapport Rp, défini par l'Equation 1, est supérieur à 0,5, c'est-à-dire lorsque la teneur en oxydes modificateurs est supérieure à celle de l'alumine. A l'inverse, le verre est dit « peralumineux » lorsque ce rapport est inférieur à 0,5, c'est-à-dire lorsque le verre présente un défaut d'oxydes modificateurs par rapport à l'alumine.

$$Rp = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]} \quad \text{Équation 1}$$

D'après les études de H. Li, dans les verres peralcalins (Rp > 0,5), l'augmentation de la teneur en Al₂O₃ au détriment de celle en Na₂O (diminution du Rp) a pour conséquence de diminuer la solubilité des oxydes de terres rares. Au-delà de cette limite de solubilité, H. Li propose qu'une séparation de phase liquide – liquide (entre une phase enrichie en bore et en terre rare et une seconde enrichie en silicium), ainsi qu'une cristallisation d'une phase apatite

de type $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ interviennent (Figure 4). A l'inverse, la solubilité des oxydes de terres rares dans les verres peralumineux ($R_p < 0,5$) est accrue lorsque la valeur de R_p diminue. De même que pour les verres peralcalins, au-delà de cette limite de solubilité, H. Li²⁵ met en évidence une séparation de phases liquide – liquide ainsi que la cristallisation d'une phase de type $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Figure 4). Par ailleurs, dans le cas d'un rapport R_p inférieur à 0,4, il apparaît qu'une quantité minimale de terre rare doit être présente dans la formulation des verres peralumineux afin d'éviter la cristallisation de mullite (composé aluminosilicaté de formule générale $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) (Figure 4).

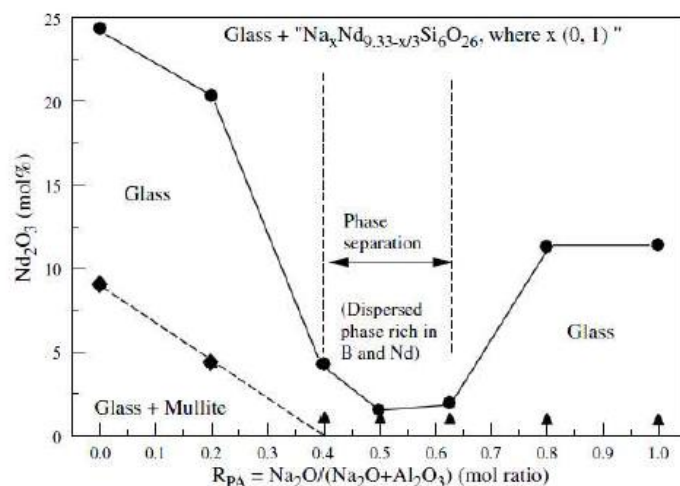


Figure 4. Etude de la solubilité de l'oxyde de néodyme dans un verre de composition $60\text{SiO}_2 - 15\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Na}_2\text{O} - (25-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 25$, y = limite de solubilité) en fonction du rapport R_p du verre²⁵.

La forte solubilité des oxydes de terres rares dans les verres peralumineux, jusqu'ici peu étudiés, a été le moteur de nouvelles études afin d'évaluer leur potentialité en tant que matrice de conditionnement (Figure 4).

b) POTENTIALITÉ DES VERRES PERALUMINEUX COMME MATRICE DE CONDITIONNEMENT À HAUT TAUX D'INCORPORATION

L'étude des verres peralumineux à haut taux d'incorporation a été initiée en 2010 par les travaux de thèse d'E. Gasnier via la caractérisation de verres simplifiés (6 oxydes) et de verres complexes (20-22 oxydes)²¹. Le but de cette étude était de statuer sur la potentialité des verres peralumineux comme matrice de conditionnement des solutions de PFA issues du combustible « UOX3 ».

Bilan des études réalisées sur les verres simplifiés (6 oxydes) :

L'étude microstructurale et structurale des verres peralumineux simplifiés ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$) a notamment permis de mettre en évidence la capacité

de ces matrices à accepter de hautes teneurs en terres rares. En effet, ces verres (dont un exemple de composition est indiqué au Tableau 8) sont homogènes pour des teneurs en terres rares comprises entre 2,3 et 8,0 % molaires (soit $10 \leq [TR_2O_3] < 30$ % massiques (TR = Nd ou La))²¹, après coulée sur plaque (verres CP) et après un refroidissement à cœur de conteneur (dits « verres RLT » pour Refroidissement Lent en Température (1°C/min)). Dans cette étude, il a été montré que la forte stabilité de la terre rare dans ces systèmes est due au fait que la terre rare joue le rôle de compensateur de charge afin de compenser le défaut en éléments Na₂O et CaO (rôle différent de la terre rare dans les verres percalins). Sur la base de cette étude, E. Gasnier²¹ a proposé un modèle permettant de prédire l'homogénéité des verres peralumineux en fonction de la teneur en terres rares, notamment en se basant sur le bilan de charges global du verre (Equation 2). Cette équation fait le bilan des charges positives apportées par le système, à savoir Na⁺, Ca²⁺ et TR³⁺ et des charges négatives à compenser, à savoir les entités AlO₄⁻ et BO₄⁻. A noter que la proportion d'Al(V) (~ 7% dans ces verres) n'a pas été prise en compte dans ce calcul, en raison de la difficulté à attribuer à cette proportion d'aluminium le rôle de formateur ou de modificateur de réseau.

$$\text{Bilan de charges (BC)} = 2 * [Na_2O] + 2 * [CaO] + 6 * [TR_2O_3] - 2 * \%AlO_4 * [Al_2O_3] - 2 * \%BO_4 * [B_2O_3] \quad \text{Equation 2}$$

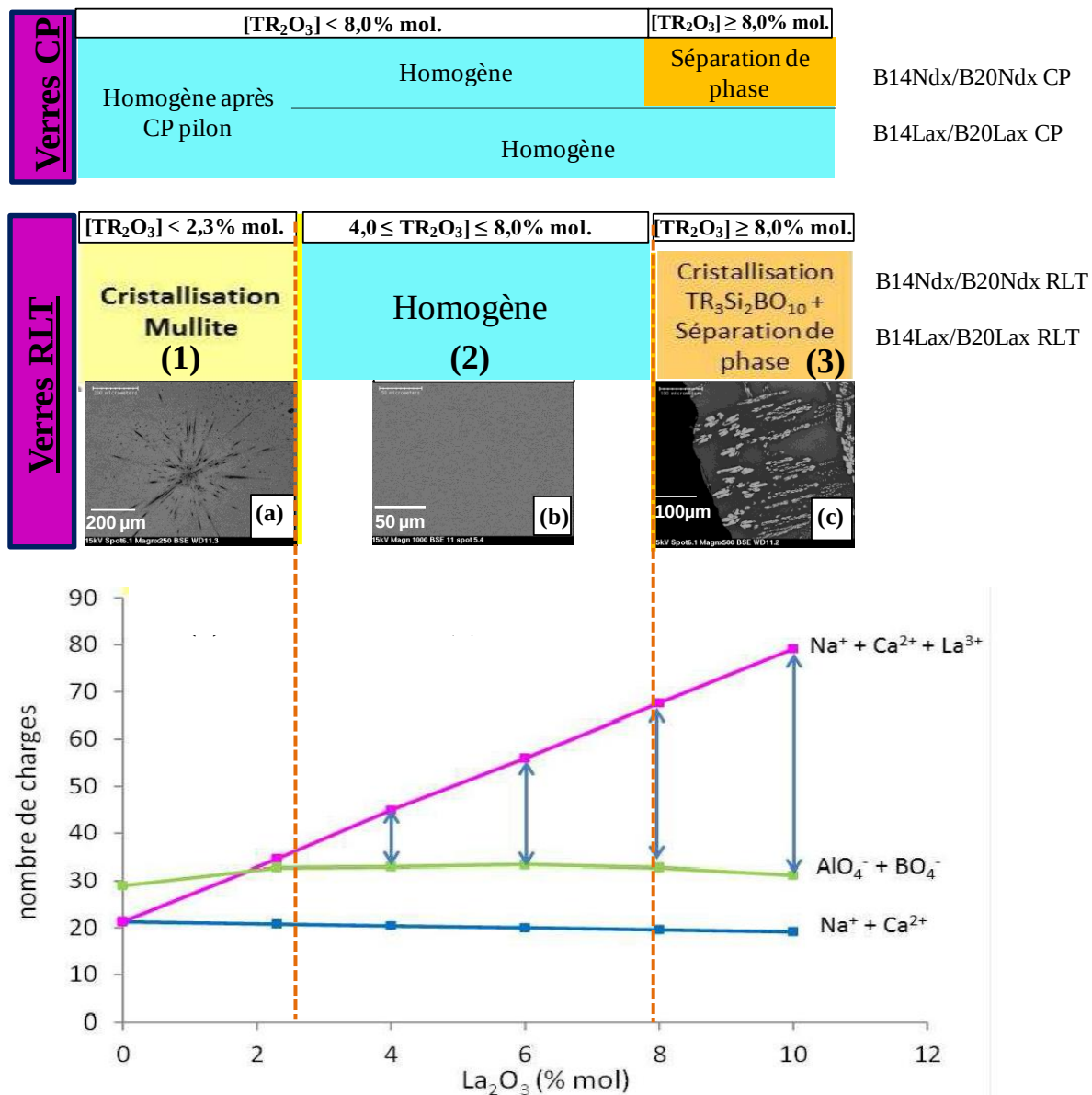
avec les proportions d'oxydes exprimées en pourcentage molaire. Les proportions représentatives d'entités AlO₄⁻ (90%) et BO₄⁻ (10%) ont été déterminées par spectroscopie RMN et seront détaillées au chapitre 2.

L'organisation structurale et microstructurale du réseau peralumineux est fortement dépendante de ce bilan de charges (Figure 5):

- **Lorsque le bilan de charges est négatif**, c'est-à-dire lorsque le nombre de charges apportées par les différents cations est insuffisant pour compenser les entités AlO₄⁻ ou BO₄⁻ (cas des compositions avec une quantité d'oxyde de terre rare inférieure à 2,3 % molaires), le réseau est instable et tend vers la cristallisation de mullite (zone (1) sur la Figure 5). Il est à noter que ce résultat rejoint les observations de H. Li, où la formation de mullite est détectée dans le cas où le rapport Rp est inférieur à 0,4 et où la quantité de terre rare est trop faible (Figure 4).
- **Lorsque le bilan de charges est positif et plus précisément quand celui-ci est compris entre 10 et 35** (cas des compositions pour $4 \leq [TR_2O_3] < 8$ % molaires), c'est-à-dire lorsque le nombre de charges positives apportées par Na⁺, Ca²⁺ et TR³⁺ devient excédentaire vis-à-vis des entités AlO₄⁻ et BO₄⁻ à compenser, le verre coulé sur plaque

(CP) et refroidi à 1°C/min (RLT) est homogène (zone (2) sur la Figure 5). Il apparaît ainsi que la terre rare permet de stabiliser l'aluminium au sein du réseau vitreux.

- **Lorsque le bilan de charges est positif et supérieur à environ 35** (cas des compositions avec un taux d'oxyde de terre rare supérieur ou égal à 8 % molaires), une séparation de phase entre une phase riche en bore et en terre rare et une seconde enrichie en silicium ainsi qu'une cristallisation d'une phase de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ interviennent à l'issue d'un refroidissement du verre à 1°C/min (les verres coulés sur plaque ne montrent qu'une séparation de phases) (zone (3) sur la Figure 5). Il est à noter que la nature de la phase cristalline observée par E. Gasnier et al. est de nature différente de celle détectée par H. Li ($\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$). Par ailleurs, il apparaît à travers cette étude que la tendance à la séparation de phases et à la cristallisation est moins prononcée lorsque le néodyme est substitué par du lanthane (cas où $[\text{TR}_2\text{O}_3] = 10\%$ molaires).



Oxydes	Verre B20La ₄ (% mol.)
SiO ₂	49,39
B ₂ O ₃	20,00
Al ₂ O ₃	16,33
Na ₂ O	6,12
CaO	4,08
La ₂ O ₃	4,08

Tableau 8 : Composition molaire du verre peralumineux B20La₄ (% molaire)²¹.

Bilan des études réalisées sur des verres complexes (20 - 22 oxydes) :

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus sur les verres simplifiés, des formulations de verres complexes (simulant l'ensemble du spectre de déchets) ont été déterminées et caractérisées lors des travaux de thèse d'E. Gasnier²¹. Les résultats ainsi acquis ont mis en évidence l'excellent potentiel des verres peralumineux comme matrice de conditionnement des déchets issus du combustible « UOX3 ». En effet, ces matrices (dont un exemple de composition est donné au Tableau 9) ont montré une excellente capacité à incorporer l'ensemble du spectre de produits de fission simulé, et ce pour des teneurs en PFA allant de 18,5 à 32 % massiques (fines de dissolution non prises en compte). Ainsi, les limites d'incorporation des éléments tels que MoO₃, Ce₂O₃ et TR₂O₃ (respectivement supérieures à 3,8 ; 2,7 et 15,4% massiques dans les verres peralumineux) sont, après un refroidissement lent en température (1°C/min), nettement supérieures à celles rencontrées dans les verres peralcalins.

Oxydes	Verre B20C-22,5-TR16,4 (% massiques)
SiO ₂	32,07
B ₂ O ₃	15,05
Al ₂ O ₃	17,99
Na ₂ O	4,10
CaO	2,47
ZrO ₂	3,23
MoO ₃	2,64
La ₂ O ₃	2,30
Ce ₂ O ₃	1,88
Pr ₂ O ₃	0,87
Nd ₂ O ₃	11,37
Autres oxydes	6,03
Taux d'incorporation	22,50
Lanthanides (Fritte + PFA)	16,42
Platinoïdes	0,00

Tableau 9. Composition massique du verre peralumineux B20C-22,5-TR16,4. A noter que ce verre représente le meilleur compromis entre les différentes propriétés mesurées²¹.

Dans les verres peralumineux complexes, seule une phase cristalline de type ZrO₂ baddeleyite a été observée (Figure 6 (a) et Figure 6 (b)). La présence de cette phase cristalline, qui a pour origine un manque de réactivité chimique dans la fonte verrière (en lien avec la forte viscosité de la fonte), a pu être notamment amoindrie, voire annihilée, en augmentant la fluidité du verre via un ajout de terre rare dans la composition (Figure 6 (c)), ou en augmentant le temps et/ou la température du pallier d'affinage (Figure 6 (b)). Par ailleurs, à la différence des verres simplifiés, aucune phase cristalline de type mullite n'a été observée dans les verres peralumineux complexes (pour des teneurs en terres rares équivalentes). Cette

distinction entre verres simplifiés et verres complexes reflète les possibles différences microstructurales pouvant être engendrées par raison de simplifications ou de complexifications des systèmes.

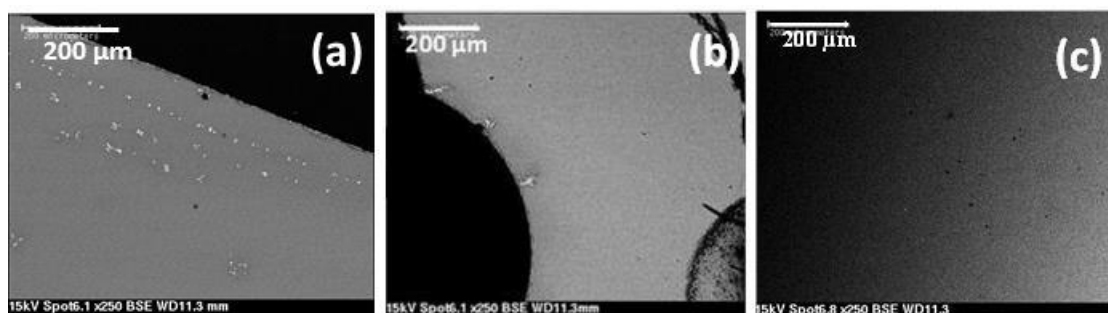


Figure 6. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres peralumineux après un refroidissement en température (1°C/min), avec : (a) verre B20C-22,5-TR10,6 RLT ayant subi un affinage de 5h ; (b) verre B20C-22,5-TR10,6 RLT ayant subi un affinage de 9h et (c) du verre B20C-22,5-TR16,4 RLT ayant été enrichi en terre rare (néodyme) et subi un affinage de 5h.

Par ailleurs, les verres peralumineux présentent des températures de transition vitreuse supérieures de plus de 100°C à celle du verre R7T7 ($T_{g(\text{verres peralumineux})} \geq 610^\circ\text{C}$) (Tableau 10). Cette hausse de la température de transition vitreuse laisse entrevoir une très bonne stabilité thermique de ces matrices, en limitant notamment le risque de cristallisation pendant le stockage.

L'étude menée par E. Gasnier avait aussi pour ambition d'acquérir de premières données sur le comportement à long terme des verres peralumineux, afin d'une part de statuer sur la potentialité de ces verres comme matrice de conditionnement (un verre avec une très bonne résistance à l'altération est recherché) ; et d'autre part de comparer les mécanismes d'altération et les phases secondaires susceptibles de précipiter en solution avec les données existantes (obtenues sur des systèmes plus étudiés tels que les verres peralcalins). L'étude de l'altération des verres peralumineux en phase aqueuse a permis de montrer que ces matrices étaient caractérisées par une excellente durabilité chimique. En effet, il résulte de cette première étude, non seulement que la vitesse initiale d'altération des verres peralumineux est équivalente à celle du verre R7T7 (Tableau 10), mais également que la vitesse résiduelle est inférieure de un à deux ordres de grandeur par rapport à celle du verre R7T7 (comparaison effectuée pour une durée de lixiviation égale à 265 jours) (Tableau 10). De plus, à ce stade de l'étude, aucune reprise d'altération et aucune phase secondaire telle que les zéolithes n'ont été détectées.

Néanmoins, le caractère très réfractaire de ces verres (riches en alumine), en lien avec une forte viscosité de la fonte, ne permet pas en l'état d'envisager une élaboration en creuset froid ($\eta_{(\text{verres peralumineux})} \geq 100 - 138 \text{ dPa.s}$ à 1300°C). Une meilleure compréhension des liens

composition – structure – propriétés est donc nécessaire afin de pouvoir, *in fine*, optimiser la formulation des verres peralumineux.

	Verre R7T7 (18,5% PFA)	Verre peralcalin (HTI-22,5% PFA)	Verre peralumineux à 22,5% PFA (B20C- 22,5-TR16,4)
Taux d'incorporation en PFA (% massiques)	18,5	22,5	22,5
Température d'élaboration	1150°C	1200°C	1300°C
Viscosité à la coulée	87 dPa.s à 1100°C	55 dPa.s à 1200°C	100 dPa.s à 1300°C
T _g	515°C	531°C	610°C
Descente en température (1°C/min)	Homogène	Cristallisation hétérogène (CaMoO ₄ + Ca ₂ TR ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ + CeO ₂)	Homogène
Durabilité chimique	V _{0, (B)} = 2,0 g/m ² /jour V _{R, (B)} = 3,0.10 ⁻⁴ g/m ² /jour	V _{0, (B)} = 1,1 g/m ² /jour -	V _{0, (B)} = 0,7 g/m ² /jour V _{R, (B)} = 3,1.10 ⁻⁵ g/m ² /jour

Tableau 10. Caractéristiques physico-chimiques du verre R7T7, du verre peralcalin HTI-22,5% et du verre peralumineux B20C-22,5-TR16,4.

II.3.3. Objectifs et enjeux de cette étude

Comme dit précédemment, le caractère réfractaire des verres peralumineux est un point dur, identifié comme bloquant vis-à-vis de leur élaboration en creuset froid. Le but de cette étude est de mieux comprendre les liens entre la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques afin de pouvoir déterminer des domaines de composition plus fluides, permettant une meilleure réactivité de la fonte, tout en essayant de ne pas dégrader les autres propriétés qui font l'attrait des verres peralumineux. Dans le but d'optimiser la formulation des verres peralumineux, une approche expérimentale par plan d'expériences a sera mise en place. Cette démarche, réalisée sur des verres simplifiés à 7 oxydes (SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ – Na₂O – Li₂O – CaO – La₂O₃), permettra, en quantifiant l'effet de chaque oxyde sur les propriétés d'intérêts (viscosité, T_g et homogénéité des verres coulés sur plaque et refroidis à 1°C/min), de déterminer quels ajouts et/ou substitutions d'oxydes doivent être envisagés afin d'établir un domaine optimal de composition. Sera également étudié, par spectroscopie RMN (²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na, ¹¹B), le rôle structural des différents compensateurs de charges présents dans le domaine peralumineux (Na⁺, Li⁺ et Ca²⁺) (chapitre 4).

En parallèle de cette étude sur verres simplifiés, une étude sur des verres dits « complexes », c'est-à-dire des verres contenant l'ensemble du spectre de déchets simulés, sera réalisée, afin de valider la transposition des résultats et des modèles entre verres simplifiés et verres complexes. Par ailleurs, les limites d'incorporation des éléments tels que le molybdène, le cérium et le zirconium seront déterminées en caractérisant par DRX, MEB, EDX, l'homogénéité des verres (CP et RLT) en fonction de la teneur en PFA (en prenant en compte les fines de dissolution). L'effet des platinoïdes sur la viscosité ainsi que la conductivité électrique du bain de verre seront également évalués afin de déterminer si une élaboration des verres peralumineux à l'échelle industrielle est possible (chapitre 5).

Pour statuer sur la potentialité des verres peralumineux comme matrice de conditionnement, le comportement à long terme de ces matrices sera également caractérisé. Il sera notamment recherché de poursuivre les tests de durabilité chimiques initiés par E. Gasnier au cours de ses travaux de thèse²¹ (mesure des vitesses initiales et résiduelles en eau pure et en fonction de la teneur en bore et en terres rares dans le verre). Néanmoins, le verre sera, après stockage en couche géologique profonde, non pas en contact d'eau pure, mais en contact d'une eau chargée en éléments tels que Ca et Mg. Cette solution de lixiviation, dite « eau du COx » (COx : Callovo-Oxfordien), peut modifier, via la formation de phases secondaires (en particulier de phases magnésiennes), le régime d'altération du verre. Dans le but d'être le plus représentatif des conditions dans lequel le verre sera altéré pendant le stockage, la vitesse résiduelle d'un verre peralumineux lixivié en eau du COx sera également déterminée. Par ailleurs, afin de statuer sur de potentielles reprises d'altération, la durabilité chimique d'un verre peralumineux sera également étudiée dans des conditions expérimentales favorables à la formation de zéolithes (T = 90°C et pH basique) (chapitre 5).

III. CONCLUSION

Ce premier chapitre a présenté le cadre actuel de la gestion des déchets nucléaires ainsi que les évolutions à attendre dans le futur, en termes de combustibles et de solutions de produits de fission associées. En réponse à ces évolutions, de nouvelles études ont été engagées, en développant en particulier de nouvelles matrices vitreuses capables d'incorporer de hautes teneurs en déchets. Les verres peralumineux, étudiés au CEA depuis 2010, sont apparus comme des candidats de choix pour le conditionnement des solutions de PFA, notamment en termes de tendance à la dévitrification, de stabilité thermique et de durabilité chimique. Toutefois, leur forte viscosité est un point bloquant en vue de leur élaboration en creuset froid. Le caractère très réfractaire de ces matrices est aussi à l'origine d'une réactivité chimique des précurseurs amoindrie (présence d'infondus de ZrO₂). L'objet de cette thèse est

donc de comprendre les liens existants entre la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux afin d'en optimiser la formulation.

Dans le but de déterminer quels ajouts et/ou substitution d'oxydes peuvent être entrepris pour optimiser la formulation, l'effet du bore, des terres rares ainsi que des alcalins et des alcalino-terreux sur la microstructure, sur la viscosité et sur la température de transition vitreuse sera tout particulièrement analysé à travers une étude bibliographique (chapitre 2).

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 J-P. Schapira, *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*. (1997), Société Française de Physique ed.
- 2 B. Bonin P. Rigny, J-M Gras, *Les déchets nucléaires et leur gestion*. Actualité Chimique(2010).
- 3 ANDRA, *Inventaire nationale 2015 des matières et déchets radioactifs*(2015).
- 4 *La recherche pour la gestion des déchets nucléaires, les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain...* Clefs CEA(2002).
- 5 *La gestion des déchets radioactifs*. IRSN, Collection thématique(2010).
- 6 R. Guillaumont. C.R Chimie 7(2004).
- 7 B. Boullis, *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*. (1997), Société Française de Physique ed.
- 8 J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires, Collection du CEA série synthèse*1986), Eyrolles ed.
- 9 X. Orlac, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, "Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme", 1999.
- 10 Advocat Thierry, Dussossoy Jean-Luc, and Petitjean Valérie, "Vitrification des déchets radioactifs," Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs (2008).
- 11 Monographie DEN, *Le conditionnement des déchets nucléaires*2008), Le moniteur ed.
- 12 Isabelle Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue", 2004.
- 13 D. Caurant, O. Majerus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, and J. L. Dussossoy, "Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization," Journal of Nuclear Materials **354** (1–3), 143-162 (2006).
- 14 Liyu Li, Denis M. Strachan, Hong Li, Linda L. Davis, and Maoxu Qian, "Crystallization of gadolinium- and lanthanum-containing phases from sodium aluminoborosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **272** (1), 46-56 (2000).
- 15 Hong Li, Yali Su, Liyu Li, and Denis M. Strachan, "Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **292** (1–3), 167-176 (2001).
- 16 Liyu Li, Hong Li, Maoxu Qian, and Denis M. Strachan, "Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **281** (1–3), 189-197 (2001).
- 17 Liyu Li, Hong Li, and Denis M. Strachan, "Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **283** (1–3), 237-245 (2001).
- 18 Yahong Zhang, Alexandra Navrotsky, Hong Li, Liyu Li, Linda L. Davis, and Denis M. Strachan, "Energetics of dissolution of Gd₂O₃ and HfO₂ in sodium aluminoborosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **296** (1–2), 93-101 (2001).
- 19 L. L. Davis, J. G. Darab, M. Qian, D. Zhao, C. S. Palenik, H. Li, D. M. Strachan, and L. Li, "Hafnium in peralkaline and peraluminous boro-aluminosilicate glass and glass sub-components: a solubility study," Journal of Non-Crystalline Solids **328** (1–3), 102-122 (2003).
- 20 Maoxu Qian, Hong Li, Liyu Li, and Denis M. Strachan, "Extended electron energy loss fine structure simulation of the local boron environment in sodium aluminoborosilicate glasses containing gadolinium," Journal of Non-Crystalline Solids **328** (1–3), 90-101 (2003).
- 21 Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs", 2013.
- 22 E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, and D. Massiot, "Homogeneity of peraluminous SiO₂–B₂O₃–Al₂O₃–Na₂O–CaO–Nd₂O₃ glasses: Effect of neodymium content," Journal of Non-Crystalline Solids **405**, 55-62 (2014).

- 23 Abdessamad Kidari, Magali Magnin, Richard Caraballo, Magaly Tribet, Franck Doreau, Sylvain Peugeot, Jean-Luc Dussossoy, Isabelle Bardez-Giboire, and Christophe Jégou, "*Solubility and Partitioning of Minor-actinides and Lanthanides in Alumino-borosilicate Nuclear Glass*," *Procedia Chemistry* **7**, 554-558 (2012).
- 24 Abdessamad Kidari, Isabelle Bardez-Giboire, Jean-Luc Dussossoy, Magali Magnin, Emmanuelle Brackx, and Daniel Caurant, "*Lanthanum and neodymium solubility in simplified $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ high level waste glass*," *Journal of the American Ceramic Society* **95** (8), 2537-2544 (2012).
- 25 H. Liyu, J-D. Vienna, M-J. Schweiger, and J-V. Crum, *Ceram. Trans.* **87**, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries **189** (1) (1998).

Chapitre 2.

Etude bibliographique – Effet des éléments sur la structure et les propriétés physico-chimiques du verre

I. DESCRIPTION STRUCTURALE DES VERRES D'OXYDES ALUMINO-BOROSILICATÉS PERALCALINS ET PERALUMINEUX RICHES EN TERRES RARES	37
I.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX	37
I.2. EFFET DU BORE	40
I.3. EFFET DES TERRES RARES.....	42
II. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ..	45
II.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION.....	46
II.2. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA VISCOSITÉ.....	48
II.3. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	52
III. EFFET DU BORE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	55
III.1. EFFET DU BORE SUR LA TENDANCE À LA TENDANCE À LA DEVITRIFICATION	55
III.2. EFFET DU BORE SUR LA VISCOSITÉ.....	57
III.3. EFFET DU BORE SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	57
IV. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	59
IV.1. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TENDANCE À LA DEVITRIFICATION	59
IV.2. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA VISCOSITÉ.....	62
IV.3. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	64
V. CONCLUSION	65
VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

Chapitre 2.

Etude bibliographique – Effet des éléments sur la structure et les propriétés physico-chimiques du verre

L'objectif de ce chapitre est, à travers une synthèse bibliographique, d'identifier les différents ajouts et/ou substitutions d'oxydes pouvant être réalisés afin d'optimiser la formulation des verres peralumineux. Il est notamment recherché d'abaisser la viscosité de la fonte tout en conservant d'excellentes propriétés physico-chimiques. Ce chapitre aborde dans une première partie la structure des verres alumino-borosilicatés riches en terres rares (peralcalins et peralumineux) et plus particulièrement les conséquences structurales d'un ajout de bore, de terres rares et d'éléments modificateurs tels que les cations alcalins et alcalino-terreux. Sont également abordés dans une seconde partie les effets de tels ajouts sur la microstructure (tendance à la dévitrification) et les propriétés physico-chimiques des verres telles que la viscosité et la température de transition vitreuse.

Remarque : Afin de faciliter la lecture de ce document, la structure de systèmes simplifiés à deux-trois oxydes est détaillée en Annexe 1.

I. DESCRIPTION STRUCTURALE DES VERRES D'OXYDES ALUMINO-BOROSILICATÉS PERALCALINS ET PERALUMINEUX RICHES EN TERRES RARES

I.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

I.1.1. Ion alcalin versus ion alcalino-terreux

a) Cas des verres peralcalins

Les alcalins et alcalino-terreux sont tous deux des ions modificateurs ; ainsi, lorsque ces deux éléments sont présents simultanément dans un verre alumino-borosilicaté, la question de leur rôle respectif se pose : compensateur de charges des entités $[\text{AlO}_4]^-$, $[\text{BO}_4]^-$ ou modificateur associé à un oxygène non-pontant (noté *NBO* pour Non-Bridging Oxygen). L'influence de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un verre nucléaire peralcalin simplifié (verre AS : 61,81 SiO_2 – 3,05 Al_2O_3 – 8,94 B_2O_3 – 14,41 M_2O – 6,33 $\text{M}'\text{O}$ – 1,90 ZrO_2 – 3,56 Nd_2O_3) a en particulier été étudiée par A. Quintas à travers une série de verres à rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ variable¹.

Il a été montré que la substitution du sodium par du calcium entraîne une diminution de la proportion des entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$ au profit des $\text{SiO}_4 \text{Q}^2$ et Q^4 . La double charge des cations Ca^{2+} les rendrait plus aptes à compenser deux oxygènes non pontants voisins. Par ailleurs, si la coordinence de l'aluminium (IV) ne varie pas avec R, c'est-à-dire que le nombre d'entités $[\text{AlO}_4]^-$ ne varie pas selon que les ions modificateurs soient des alcalins ou des alcalino-terreux, la spéciation du bore en est dépendante. En effet, plus le rapport R augmente, c'est-à-dire plus la teneur en calcium dans la composition augmente, plus la fraction de bore IV diminue (Figure 1)¹. Cette observation est confortée par les travaux de B.N Roy et A. Navrotsky qui ont montré que d'un point de vue thermodynamique, la compensation des $[\text{AlO}_4]^-$ était préférentiellement assurée par les alcalins².

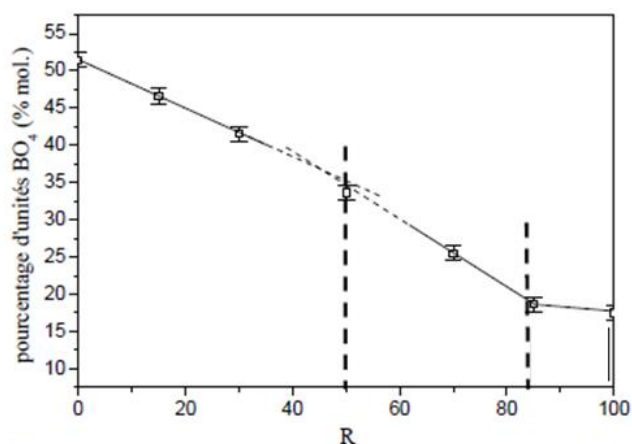


Figure 1 : Variation du pourcentage relatif d'unités tétraédriques $[\text{BO}_4]^-$ en fonction du rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$. La première rupture de pente à $R = 50\%$ serait en lien avec une séparation de phases (illustrée au paragraphe II.1.2), alors que la seconde à $R = 85\%$ correspond au rapport où il y a tout juste assez de sodium pour compenser les entités $[\text{AlO}_4]^-$ ¹.

b) CAS DES VERRES PERALUMINEUX

Les conséquences structurales d'une substitution du sodium par du calcium dans les verres nucléaires peralumineux ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) ont été étudiées par E. Gasnier, grâce à la spectroscopie RMN (^{29}Si , ^{27}Al , ^{11}B)³. La substitution totale des ions sodium par des ions calcium (substitution de 10,2 % molaires d'oxyde) a pour conséquence une plus forte distribution des sites $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$, avec notamment la présence marquée de deux types d'environnement (l'un à -93 ppm et l'autre à -100 ppm). Des études spectroscopiques RMN ^{27}Al MAS et MQMAS sur ces mêmes verres ont également montré que la coordinence de l'aluminium varie très peu et reste principalement égale à quatre, quelle que soit la nature des compensateurs de charges (Na^+ ou Ca^{2+}). En effet, seule une légère augmentation de la proportion des entités AlO_5 au détriment des entités AlO_4 est observée lors de cette substitution (pour le verre au sodium : $\%\text{AlO}_4 = 93\%$; $\%\text{AlO}_5 = 6\%$; $\%\text{AlO}_6 = 1\%$ et pour le verre au calcium : $\%\text{AlO}_4 = 90\%$; $\%\text{AlO}_5 = 9\%$; $\%\text{AlO}_6 = 1\%$). Par ailleurs, E. Gasnier a également montré que dans les verres peralumineux, non seulement la proportion d'entités

BO_4 est nettement inférieure à celle des verres peralcalins ($(\% \text{BO}_4)_{\text{verres peralumineux}} = 9\%$ et $(\% \text{BO}_4)_{\text{verres peralcalins (verre AS)}} = 38\%$)), mais également que ces proportions restent constantes quelle que soit la nature des ions compensateurs de charges (Na^+ ou Ca^{2+}). Ces résultats, couplés à d'autres caractérisations structurales sur des verres à teneur en terre rare croissante, ont permis de mettre en évidence que les entités BO_4 sont, dans le domaine peralumineux, principalement compensées par les ions terres rares et non par les compensateurs de charges dits « classiques » tels que Na^+ et Ca^{2+} .

I.1.2. Effet de la nature de l'ion alcalin

L'étude de la structure d'un système peralcalin ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ avec $\text{M} : \text{Li}^+ ; \text{K}^+ ; \text{Rb}^+ \text{ et } \text{Cs}^+$)¹ a montré que la coordinence de l'aluminium reste égale à quatre quelle que soit la nature des alcalins présents dans la composition. Ce résultat n'est guère surprenant puisque les verres présentent un excès d'ions modificateurs par rapport aux ions aluminium¹.

En revanche, il a été montré, par spectroscopie RMN MAS ^{11}B , que dans ce système, la fraction de bore en coordinence 4 (N_4) dépend de la force de champ de l'ion alcalin¹, c'est-à-dire du rapport Z/r^2 (avec Z : la charge du cation et r : le rayon ionique). Comme dans le cas d'un système binaire $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$ (détaillé en Annexe 1), le nombre de bore IV augmente avec la force de champ du cation. Seul le verre au lithium ne vérifie pas ce comportement (Figure 2)¹. Il est supposé, dans le cas du verre au lithium, qu'une séparation de phases (non observée au MEB) serait à l'origine de la baisse de N_4 constatée. Selon A. Quintas et al.⁴, ce résultat serait à relier au modèle de Bray (présenté en Annexe 1). En effet, la formation d'une phase riche en silice provoquerait l'appauvrissement de la seconde phase vitreuse en silicium et donc, selon le modèle de Bray, une diminution de la proportion d'unités $[\text{BO}_4]^-$ (une diminution du rapport $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ entraîne une chute de la proportion des unités $[\text{BO}_4]^-$)⁵.

I.1.3. Effet de la nature de l'ion alcalino-terreux

L'étude sur la structure d'un système peralcalin ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{M}'\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$, avec $\text{M}' = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+} \text{ et } \text{Ba}^{2+}$)¹ a montré que si les alcalino-terreux participent faiblement à la compensation des entités $[\text{AlO}_4]^-$, ils participent en revanche, de façon plus marquée à la compensation des entités $[\text{BO}_4]^-$. Par ailleurs, il apparaît que la proportion de bore IV est d'autant plus importante que la force de champ de l'ion alcalino-terreux est faible (Figure 2)¹. A ce jour, il n'existe aucune donnée sur l'évolution de la structure des verres peralumineux en fonction de la nature des alcalins et alcalino-terreux.

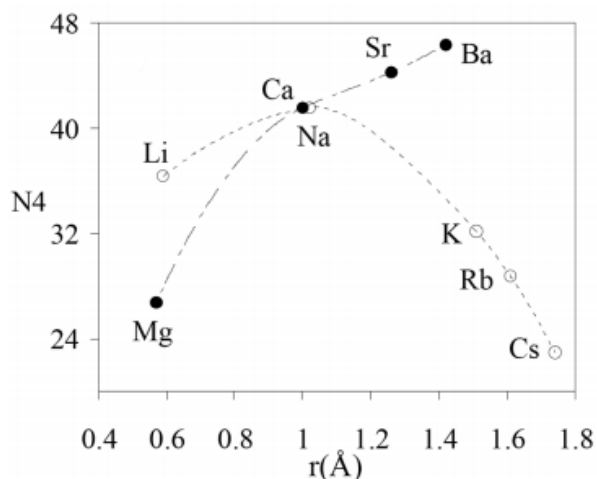


Figure 2 : Evolution de la proportion N_4 des unités $[BO_4]^-$ en fonction de la taille des ions alcalins et alcalino-terreux d'après⁴.

I.2. EFFET DU BORE

La structure des systèmes boratés, borosilicatés et alumino-borosilicaté est décrite en Annexe 1. Les paragraphes qui suivent ont pour but de faire un focus sur l'influence du bore et plus particulièrement sur la substitution du silicium par du bore sur la structure des verres alumino-borosilicatés de terre rare.

I.2.1. Cas des verres peralcalins

Au sein du système $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - CaO - ZrO_2 - TR_2O_3$ peralcalin, une variation du rapport SiO_2 / B_2O_3 , étudiée par I. Bardez⁶, a montré qu'une repolymérisation du réseau vitreux a lieu lorsque la teneur en bore augmente (la proportion d'unités $SiO_4 Q^4$ augmente, tandis que celle des unités $SiO_4 Q^3$ diminue). Les ions Na^+ et Ca^{2+} , initialement présents à proximité des tétraèdres SiO_4 , sont délocalisés pour former, par compensation de charges, des entités BO_4 . Le nombre de NBO dans le réseau est alors d'autant plus faible que la teneur en bore augmente : le réseau se repolymérise⁶. Par ailleurs, le fait que la coordinence des ions aluminium ne soit pas affectée par les variations du rapport SiO_2 / B_2O_3 (les ions aluminium sont uniquement présents en coordinence quatre) confirme l'hypothèse que les ions Al^{3+} attirent préférentiellement les compensateurs de charge⁶.

Plus récemment, O. Majerus⁷ a montré dans un verre $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - CaO - ZrO_2 - Nd_2O_3$ que le rapport R' , défini par $R' = [Na_2O]_{ex} / [B_2O_3]$ avec $[Na_2O]_{ex} = [Na_2O] - [Al_2O_3] - [ZrO_2]$ (équivalent à R dans le modèle de Bray), semble jouer un rôle important au niveau de la structure du verre et notamment sur l'environnement de la terre rare. Les résultats en absorption optique du néodyme et en EXAFS semblent indiquer qu'à

mesure que le taux de bore augmente, l'environnement de la terre rare passe progressivement de celui d'un verre silicaté à celui d'un verre boraté. Ces résultats corroborent les travaux de Li et al.⁸ menés dans un système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$. En effet, il apparaît qu'un ajout de bore, au dépend de tous les autres constituants, influe sur l'environnement de la terre rare. Selon Li⁸, l'environnement de la terre rare dépendrait du rapport $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$ et donc de la teneur en bore. Lorsque $R' < 0,50$, la terre rare serait uniquement dans un environnement boraté alors que pour $R' > 0,50$, l'excédent de terre rare par rapport au bore ($[\text{TR}_2\text{O}_3] - 1/3[\text{B}_2\text{O}_3] > 0$) s'insérerait dans des zones silicatées⁸. L'incorporation des ions terres rares dans le réseau vitreux sera plus détaillée dans le paragraphe I.3.

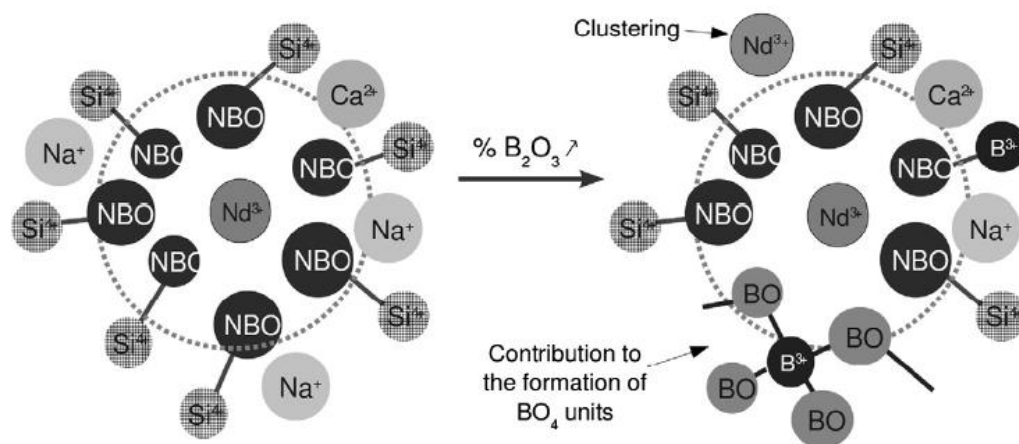


Figure 3 : Représentation de la sphère de coordination des ions Nd^{3+} dans un verre ne contenant pas de bore et dans un verre riche en bore (tels ceux contenant un taux de 18% à 27% molaires en B_2O_3)⁷.

I.2.2. Cas des verres peralumineux

Les caractérisations par spectroscopie RMN ^{11}B , ^{29}Si , ^{27}Al et absorption optique du néodyme au sein d'un système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$ peralumineux ont montré qu'une substitution du silicium par du bore avait une faible répercussion sur le réseau (avec $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0,26$ et $0,41$)³. En effet, seule une faible augmentation de la teneur en BO_4 ainsi qu'une légère augmentation de la proportion des entités AlO_5 et AlO_6 est observée à mesure que la teneur en bore augmente. Cette stabilité proviendrait 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.

I.3. EFFET DES TERRES RARES

La structure de verres alumino-borosilicatés riches en terres rares a principalement été décrite d'une part, au travers des études réalisées par H. Li et al.^{8,9-12} et d'autre part, dans le cadre des recherches menées par le CEA pour la formulation de nouvelles matrices vitreuses de conditionnement par les travaux de I. Bardez^{6,13}, A. Quintas^{1,4}, N. Chouard¹⁴ et plus récemment par E. Gasnier^{3,15}. Ce paragraphe présente les études concernant la limite de solubilité des terres rares TR^{3+} réalisée par H. Li et al. au sein du système $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - TR_2O_3$ ainsi que les études plus récentes sur la structure des verres du système $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO - TR_2O_3$ (avec ou sans ZrO_2)^{1,3,6}.

I.3.1. Effet des terres rares au sein du système $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-TR_2O_3$

La solubilité⁽³⁾ des terres rares a été étudiée par H. Li et ses collaborateurs au sein de verres alumino-borosilicatés de composition de base $60 SiO_2 - 15 B_2O_3 - x Na_2O - (25 - x) Al_2O_3$ (avec $x = 0$ à 25% molaires). Les auteurs ont notamment cherché à augmenter la limite de solubilité de la terre rare en faisant varier les teneurs en aluminium, silicium, bore et sodium. En élaborant un grand nombre de verres et en les caractérisant par DRX, MEB, EDS, MET, spectroscopie EELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure), absorption optique et spectroscopie Raman, ces auteurs ont proposé un modèle structural, et notamment un modèle d'incorporation de la terre rare. Il apparaît clairement que la solubilité de la terre rare dépend très fortement du caractère peralcalin / peralumineux du verre, c'est-à-dire du rapport R_p , défini ici par $R_p = [Na_2O] / ([Na_2O] + [Al_2O_3])$ (Figure 4.a).

a) CAS DES VERRES PERALCALINS

Pour les verres peralcalins, ces auteurs proposent que le comportement structural du verre dépende du rapport $R' = ([Na_2O] - [Al_2O_3]) / [B_2O_3]$.

- Pour $R' < 0,5$, les verres sans terre rare sont démixés, avec des tailles de domaines inférieures à 5 nm. Il existe deux réseaux relativement disjoints : un réseau silicaté où l'aluminium est présent en coordinence tétraédrique et un réseau boraté contenant les ions alcalins. En introduisant des terres rares au système, la taille des hétérogénéités augmente, et ce d'autant plus que la teneur en terre rare est importante. Une séparation de phase macroscopique est alors visible au MET entre des billes sombres enrichies en bore et en terre rare et un fond continu clair enrichi en silicium. Ces auteurs proposent que la terre

⁽³⁾ La solubilité de la terre rare est définie comme la teneur la plus élevée en terre rare pouvant être incorporée au sein du verre avant d'obtenir un verre présentant des phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation.

rare soit incorporée dans les zones boratées alcalines au sein desquelles une compétition s'installe entre les alcalins et les terres rares, en faveur 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 lorsque la structure en double chaîne devient trop volumineuse (Figure 4.b). Les ions Na^+ exclus des zones boratées sont localisés au sein des zones silicatées où ils viennent former des oxygènes non pontants auprès des tétraèdres SiO_4 .

- Lorsque $R' > 0,5$, les verres sans terre rare sont homogènes. En introduisant des terres rares dans le système, le verre devient hétérogène avec des zones boratées enrichies en terres rares et des zones riches en silicium. Il est proposé que la structure de type métaborate se forme avec l'ensemble des atomes de bore disponibles dans le verre. L'excédent de terre rare par rapport au bore ($[\text{TR}_2\text{O}_3] - 1/3[\text{B}_2\text{O}_3] > 0$) s'insère dans les zones silicatées. Lorsque la teneur en terre rare augmente, à partir d'environ 10 % molaires en Gd_2O_3 , des clusters Gd-O-Gd apparaissent dans les zones silicatées, suivie de la cristallisation de la phase apatite $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ¹² lorsque la limite de solubilité de la terre rare est atteinte.

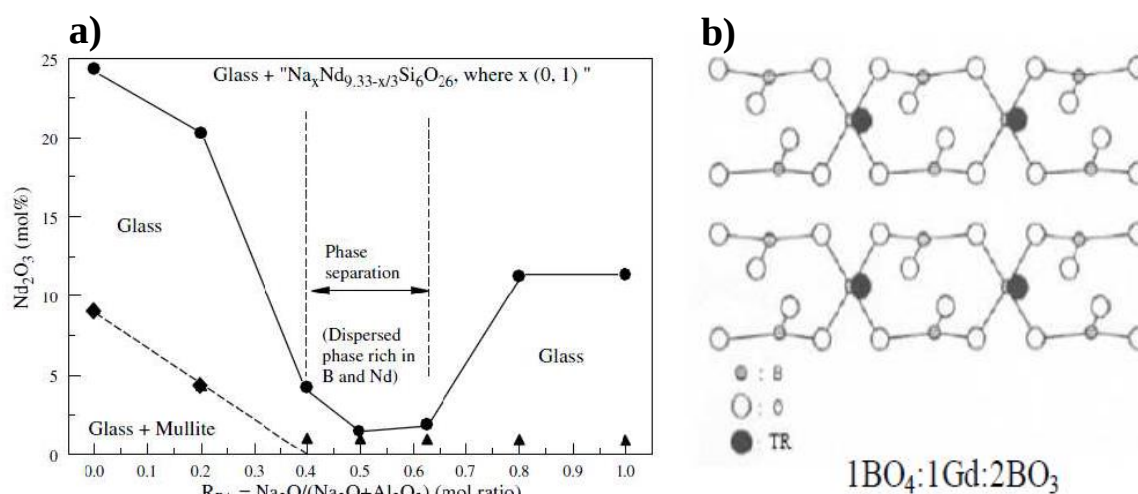


Figure 4 : a) Etude de la solubilité du néodyme dans un verre de composition $60\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-(}25\text{-}x\text{)Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 25$, $y = \text{limite de solubilité}$) en fonction de $R_{\text{P}} = [\text{NaO}_{0,5}] / ([\text{NaO}_{0,5}] + [\text{AlO}_{0,5}])$ ($0 < R_{\text{P}} < 1$)¹⁶. La zone de cristallisation de mullite est visible de $R_{\text{P}} = 0$ à $0,40$ lorsque la quantité de néodyme n'est pas suffisante. **b)** Schéma de la structure en chaîne de terre rare¹⁷.

b) CAS DES VERRES PERALUMINEUX

Pour les verres peralumineux sans terre rare, les ions modificateurs étant en défaut vis-à-vis des ions aluminium, il n'y a pas assez d'ions modificateurs pour assurer non seulement un mélange des réseaux silicatés et boratés, mais également la compensation des charges

négligables des tétraèdres d'aluminium. Le verre est de ce fait hétérogène, avec une séparation de phases et une cristallisation de la phase mullite $(\text{Al}_4\text{SiO}_8)_{1,2}$. L'ajout de terre rare dans le réseau provoquerait la formation d'une structure de type métaborate de terre rare. Une partie de l'aluminium serait incorporée au sein de cette structure via une substitution des B(IV) par des Al(IV), menant à une disparition des cristaux de mullite ; la substitution d'un cation plus petit (B^{3+} avec $r_B = 0,025 \text{ nm}$) par un cation plus gros (Al^{3+} avec $r_{\text{Al}} = 0,053 \text{ nm}$) stabiliserait les doubles chaînes entre elles. Par conséquent, leur tendance à se séparer serait plus faible (Figure 4). La solubilité des terres rares dans les verres peralumineux est supérieure à celle des verres peralcalins, car dans le domaine peralumineux, la terre rare jouerait le rôle de compensateur de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ au sein de la structure métaborate. Au-dessus d'une teneur supérieure à 25 % molaires de terre rare, le verre cristallise via la formation d'une phase apatite (Figure 4).

I.3.2. Effet des terres rares au sein du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-TR}_2\text{O}_3$

Le modèle structural proposé par H. Li a été établi dans un système où les ions modificateurs ne sont apportés que par les ions sodium ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TR}_2\text{O}_3$). I. Bardez^{6,13} puis A. Quintas^{1,4} se sont intéressés à l'effet des ions terres rares sur la structure des systèmes peralcalins $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Plus récemment, E. Gasnier³ s'est intéressée à l'influence des ions terres rares sur la structure des verres peralumineux $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$.

a) CAS DES VERRES PERALCALINS

L'ajout de terres rares provoque d'importantes modifications sur la structure du réseau vitreux¹³. La terre rare joue le rôle de modificateur en créant des NBO et engendre par conséquent, une dépolymérisation du réseau vitreux. Elle parvient à satisfaire aisément son environnement dans des zones silicatées dépolymérisées riches en ions modificateurs alcalins ou alcalino-terreux, en s'entourant notamment d'une proportion significative d'oxygènes non pontants. Ainsi, l'environnement local de la terre rare semble essentiellement constituer d'atomes de silicium, de calcium et de sodium, même si la présence de bore à proximité de la terre rare n'est pas totalement exclue (Figure 5.a).

L'augmentation de la teneur en terre rare dans le verre ne provoque pas d'évolution notable au niveau de son environnement. Cependant, en augmentant sa teneur dans le verre, elle a de plus en plus de difficultés à satisfaire son environnement, à savoir s'entourer d'atomes d'oxygène non pontants. De ce fait, sa tendance à se séparer du mélange lors d'un traitement thermique augmente en cristallisant sous forme d'une phase riche en terres rares et riche en silicium et calcium (apatite) (deux éléments faisant partie de son environnement)⁶.

b) CAS DES VERRES PERALUMINEUX

Les résultats obtenus en RMN ^{11}B , ^{29}Si , ^{27}Al et en absorption optique du néodyme par E. Gasnier ³, ont confirmé des résultats antérieurs⁶, à savoir, que le rôle structural de la terre rare dans les verres peralumineux est double¹⁸. Elle peut aussi bien jouer le rôle de modificateur de réseau que de compensateur de charges.

- Lorsque le taux global de modificateur est faible, le réseau vitreux est très polymérisé. Le silicium est principalement présent sous forme d'unités $\text{SiO}_4 \text{ Q}^4$ (seule une faible proportion de $\text{SiO}_4 \text{ Q}^3$ est présente). Les ions terres rares adoptent alors le même rôle que celui des alcalins et alcalino-terreux : ils compensent les charges négatives des unités $[\text{AlO}_4]^-$ et des entités $[\text{BO}_4]^-$ (Figure 5.b).
- Lorsque le taux global de modificateur devient plus important ($\text{BC} > 0$, avec $\text{BC} = 2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{CaO}] + 6*[\text{TR}_2\text{O}_3] - 2*\%(\text{AlO}_4^-)*[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2*\%(\text{BO}_4^-)*[\text{B}_2\text{O}_3]$; et $\%(\text{AlO}_4^-)$ et $\%(\text{BO}_4^-)$ les pourcentages respectifs d'unités AlO_4^- et BO_4^-), la proportion d'entités $\text{SiO}_4 \text{ Q}^3$ est accrue, le réseau se dépolymérise. Les ions terres rares sont alors capables, en plus de compenser les charges des entités AlO_4 et BO_4 , de modifier le réseau en formant des oxygènes non pontants auprès des entités de bore et des tétraèdres SiO_4 voire auprès des entités AlO_4 (Figure 5.b).

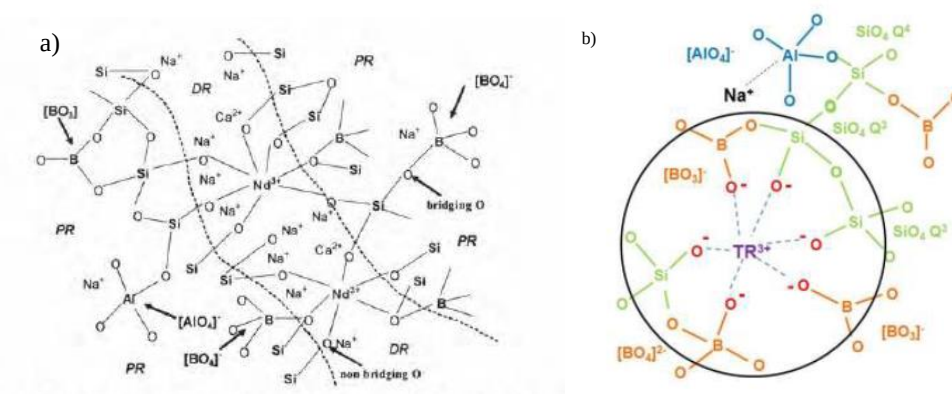


Figure 5 : Représentation schématique bidimensionnelle de la structure d'un verre alumino-borosilicaté riche en terres rares peralcalins (a)¹⁴ et peralumineux (b)³.

II. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les paragraphes qui précèdent ont eu pour but décrire l'influence d'éléments « fondants » tels que les alcalins et alcalino-terreux, le bore et les terres rares sur la structure de différents systèmes. Les paragraphes qui suivent ont pour but de déterminer et de relier l'influence d'un ajout d'oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux sur les propriétés physico-

chimiques telles que la tendance à la cristallisation, la viscosité et la température de transition vitreuse.

II.1. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION

II.1.1. *Ions alcalins versus alcalino-terreux*

La tendance à la cristallisation des verres alumino-borosilicatés riches en terres rares a notamment été étudiée via les travaux de H. Li au sein du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TR}_2\text{O}_3$ ^{9-11,16,19}. Il a été montré que la solubilité de la terre rare est fortement dépendante du caractère peralcalin ($R_p > 0,50$ avec $R_p = [\text{Oxydes modificateurs}] / ([\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}])$) ou peralumineux ($R_p < 0,50$) des verres.

- **Dans le domaine des verres peralcalins**, seule une séparation de phase et/ou une cristallisation de la phase apatite $\text{Na}_x\text{TR}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pouvant ou non incorporer du bore ($\text{NaGd}_9\text{Si}_{5,25}\text{BO}_{26}$)¹¹ a été observée. Par ailleurs, dans les verres peralcalins, la solubilité de la terre rare augmente avec le rapport R_p (Figure 4.a).
- **Dans le domaine des verres peralumineux**, en plus d'observer une séparation de phase ou une cristallisation de la phase apatite $\text{Na}_x\text{TR}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, H. Li observe dans le cas où $R_p < 0,40$, qu'une teneur minimale en terre rare est nécessaire pour obtenir un verre homogène et éviter la cristallisation de mullite, composé aluminosilicaté de formule générale $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ (Figure 4.a). Par ailleurs, la solubilité de la terre rare dans les verres peralumineux diminue avec le rapport R_p (Figure 4.a). Dans le cas où les alcalins ont été substitués par des alcalino-terreux, une cristallisation d'une phase apatite de type $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ¹⁰ a été observée par H. Li. En revanche, aucune étude réalisée par H. Li ne s'est intéressée aux phases susceptibles de cristalliser lorsque des alcalins et alcalino-terreux sont tous deux présents dans la composition des verres alumino-borosilicatés.

Afin de déterminer quelles phases sont susceptibles de cristalliser dans des verres alumino-borosilicatés contenant à la fois des alcalins et des alcalino-terreux (composition typique d'un verre nucléaire), l'influence du caractère peralcalin ou peralumineux dans les verres du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ a été étudié par I. Bardez⁶ (avec $R_p = 0,35 ; 0,50 ; 0,75 ; 0,87$ et 1). Il résulte que seul le verre peralumineux ($R_p = 0,35$) est homogène après un traitement thermique de nucléation et de croissance (2h à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et 30h à 870°C). L'unique phase cristalline observée dans les verres peralcalins est la phase apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. La phase $\text{Na}_x\text{TR}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ identifiée dans les travaux de H. Li n'est présente dans aucun des verres. Pour savoir laquelle des deux phases apatites ($\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ou $\text{Na}_x\text{TR}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) est plus susceptible de cristalliser à l'issue d'un

refroidissement de 1°C/min ou d'un traitement thermique (nucléation : 2h à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et croissance : 30h à T_c) dans les verres nucléaires, l'influence d'une substitution du sodium par du calcium sur la tendance à la dévitrification a été étudié par A. Quintas¹ dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ (avec $R_p = 0,87$). La tendance à la cristallisation augmente lorsque le rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ augmente. En effet pour un verre purement sodique ($R = 0$), le verre apparaît homogène, après caractérisation DRX et MEB. Pour des rapports de R plus élevés, la phase apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, déjà observée par I. Bardez⁶, cristallise. Il est à noter que la phase apatite $\text{Na}_x\text{TR}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, identifiée par H. Li, est absente.

Dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$ peralumineux étudié par E. Gasnier^{3,15}, les caractérisations microstructurales révèlent que les phases qui cristallisent dans ce domaine de composition sont de la mullite, déjà identifiée par H. Li, et une phase $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (un modèle microstructural est proposé au chapitre 1).

II.1.2. Effet de la nature des ions alcalins

La nature des alcalins sur la tendance à la dévitrification des verres aluminoborosilicatés $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ (avec $M : \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ et Cs^+) a également été étudiée par A. Quintas¹. A l'issue d'un refroidissement lent en température (1°C/min) tous les verres objet de l'étude apparaissent cristallisés.



Figure 6 : Observations macroscopiques des verres $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ après un refroidissement de 1°C/min dont la nature de l'alcalin est variable ($M : \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ et Cs^+)¹.

La phase cristalline présente dans tous les verres est la phase apatite de type $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Par ailleurs, le verre au lithium présente une seconde phase cristallisée de type cristobalite (SiO_2) dont la présence pourrait être due à un phénomène de séparation de phases¹. En effet, l'étude thermodynamique de K. Nakawaga et T. Izumitani²⁰ a montré, que l'ajout de lithium dans un système binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ favorise la démixtion. La composition du verre résiduel est alors modifiée et la cristallisation d'une phase cristobalite devient envisageable. Egalement, le verre au césium révèle en plus de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, la présence de pollucite ($\text{CsSi}_2\text{AlO}_6$).

II.1.3. Effet de la nature des ions alcalino-terreux

L'étude sur la tendance à la dévitrification des verres nucléaires simplifiés SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – $\text{M}'\text{O}$ – ZrO_2 – TR_2O_3 en fonction de la nature des alcalino-terreux (avec M' : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) révèle que l'homogénéité de ces verres est liée à la nature de l'alcalino-terreux présent dans la composition¹. En effet, à l'issue d'un refroidissement lent en température ($1^\circ\text{C}/\text{min}$), seuls les verres au magnésium et au calcium apparaissent cristallisés. Dans le cas de l'échantillon au calcium, la phase cristalline identifiée est de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

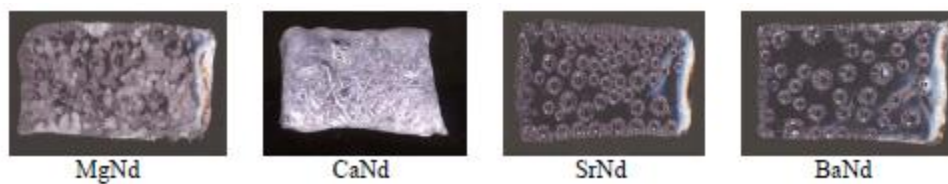


Figure 7 : Observations macroscopiques des verres SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – $\text{M}'\text{O}$ – ZrO_2 – TR_2O_3 après un refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ dont la nature de l'alcalino-terreux est variable (M' : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+})¹.

II.2. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA VISCOSITÉ

Dans un verre de silice, l'introduction d'ions modificateurs (alcalins ou alcalino-terreux), a pour effet de couper les liaisons Si-O-Si et donc de former des NBO. Le réseau devient alors de moins en moins rigide, il se dépolymérise. La viscosité du verre en est alors abaissée (Figure 8).

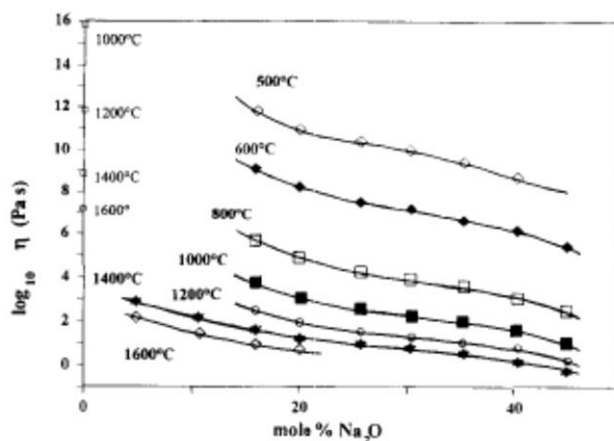


Figure 8 : Evolution de la viscosité du système $x\text{Na}_2\text{O} - (1 - x)\text{SiO}_2$ ²¹.

De même que la nature de l'ion modificateur va avoir une importance sur la structure, elle impactera sur la viscosité. Se distingue alors le cas des alcalins et des alcalino-terreux.

II.2.1. Effet des ions alcalins

a) DANS LE CAS D'UN VERRE SILICATÉ

La dépolymérisation du réseau silicaté dépend de la force de champ du cation. Plus l'ion est petit, moins le réseau est rigide. Par conséquent, l'oxyde de sodium abaissera la viscosité du verre de façon plus significative que l'oxyde de potassium. En effet, dans le cas où l'ensemble des alcalins est apporté par le potassium et non par du sodium ($x = [\text{K}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) = 1$), la viscosité mesurée à 500°C est légèrement supérieure (Figure 9). Cette différence est d'autant plus grande que l'écart entre les forces de champ des deux ions est important.

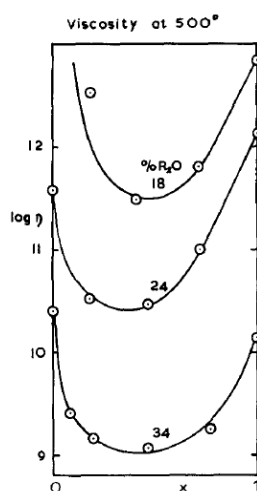


Figure 9 : Evolution de la viscosité à 500°C dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ en fonction du rapport $x = [\text{K}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ ²².

Par ailleurs, la Figure 9 montre que l'évolution de la viscosité en fonction du rapport x n'est pas linéaire. En effet, la courbe présente un minimum pour une composition où $x = 50\%$: **c'est l'effet alcalin mixte**. Si la teneur minimale en alcalin pour avoir cet effet alcalin mixte sur la viscosité a fait l'objet de nombreuses études, Leko²³ observe, contrairement à S. Nemilov²⁴, que 10% molaires en alcalin suffisent pour avoir un effet alcalin mixte. P. Richet²⁵ propose de relier ce minimum de viscosité à une hausse de l'entropie de configuration. En augmentant le désordre structural et donc l'entropie, l'ajout d'un deuxième alcalin abaisserait la viscosité.

b) DANS LE CAS D'UN VERRE BORATÉ

L'ajout d'alcalins dans un système silicaté conduit à un verre plus fluide. En revanche, dans un verre boraté, les conséquences sont plus complexes. En effet, contrairement à un verre silicaté, cet ajout a dans un premier temps pour conséquence d'augmenter la viscosité²⁶. Cette augmentation est valable jusqu'à une teneur en alcalin inférieure à 20 - 25% molaires.

Au-delà de ce pourcentage, les valeurs de viscosité diminuent avec l'introduction d'ions modificateurs (Figure 10).

La valeur de 25% molaires n'est pas anodine puisque c'est à ce pourcentage que débute la formation de NBO dans le réseau (voir Annexe 1). Dans un premier temps, l'ajout d'alcalins dans le réseau permet la transformation du bore III en bore IV. Cela rigidifie le réseau et par conséquent, la viscosité augmente. Etant donné que la nature des ions alcalins influe sur le nombre d'atomes de bore en coordinence 4, elle influencera aussi la viscosité. L'influence de la nature de ces cations sur les propriétés rhéologiques a notamment été étudiée par Visser²⁷. Ce dernier a montré que plus la force de champ de l'alcalin est élevée (plus l'ion est petit) plus la viscosité est importante. Ce résultat est en accord avec les hypothèses structurales vues sur la rigidité du réseau en fonction de la nature des alcalins (cas d'un système boratés $B_2O_3 - M'O/M_2O$, voir Annexe 1). L'anomalie du bore devenant moins importante avec la température²⁸, expliquerait, qu'à des températures élevées, les différences de viscosité entre les différents verres boratés s'amenuisent et que l'évolution de la viscosité en fonction de la teneur en alcalin devient de plus en plus linéaire (Figure 10).

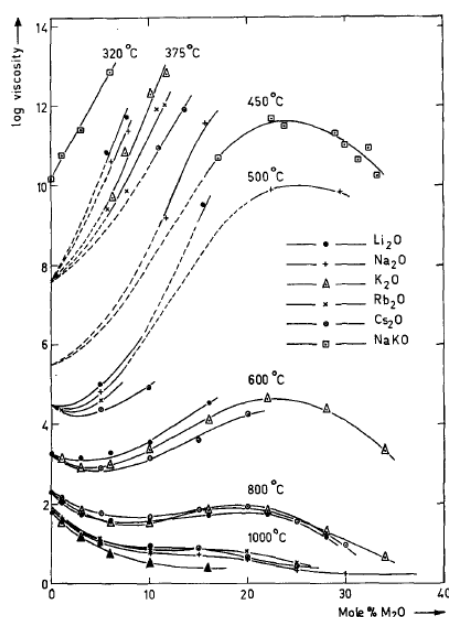


Figure 10 : Viscosité des verres $(1-x)B_2O_3 - xM_2O$, avec M un alcalin, d'après Visser²⁷.

II.2.2. Effet des ions alcalino-terreux

Les alcalins et alcalino-terreux sont tous deux des ions modificateurs, par conséquent, l'ajout de ces oxydes dans un verre silicaté a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux et donc d'abaisser la viscosité. A l'inverse des alcalins, les alcalino-terreux permettent de par leur caractère bivalent de relier deux oxygènes non pontants. Par comparaison, un verre $SiO_2 - M'O$ sera plus rigide et par conséquent plus visqueux qu'un verre $SiO_2 - M_2O$ (avec M

un alcalin et M' un alcalino-terreux). Il a été montré que cette différence diminue avec la température²⁹, mais qu'à 727°C (1000 K), la viscosité d'un silicate calcique (CN60.00, Figure 11.a) est un ordre de grandeur supérieure à celle d'un silicate sodique (CN60.40) (Figure 11.a). Par ailleurs, pour des températures inférieures à 1327°C (1600 K), l'évolution de la viscosité en fonction du taux de substitution ($R = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$) n'est pas linéaire (Figure 11.b).

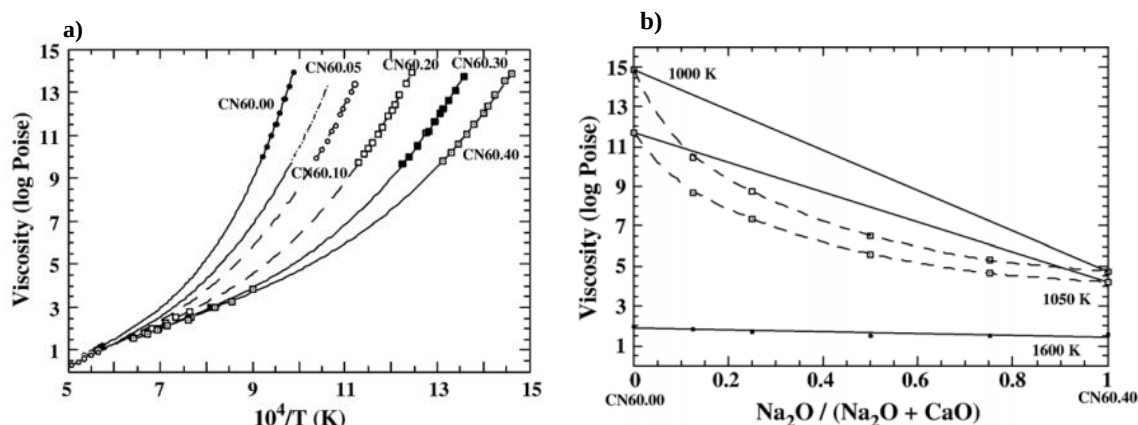


Figure 11 : (a) Evolution de la viscosité en fonction de la température pour un silicate purement calcique (CN60.00) et un silicate purement sodique (CN60.40) ; Evolution de la viscosité d'un silicate à différentes températures en fonction du taux de substitution $R = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$. (b) Les traits en pointillés (présentant une courbure) relatent les mesures expérimentales alors que les traits continus se réfèrent à une hypothétique évolution linéaire de la viscosité en fonction du taux de substitution R ²⁹.

Par ailleurs, pour des raisons identiques à celle sur l'effet alcalin mixte, l'évolution de la viscosité de $\text{M}'\text{SiO}_3$ (avec $\text{M}' = \text{Ca}$ et Mg) en fonction de la proportion de chacun des deux alcalino-terreux n'est pas linéaire. Pour des températures inférieures à 1227°C (1500 K), la viscosité présente un minimum pour un taux égal à 0,50 (Figure 12).

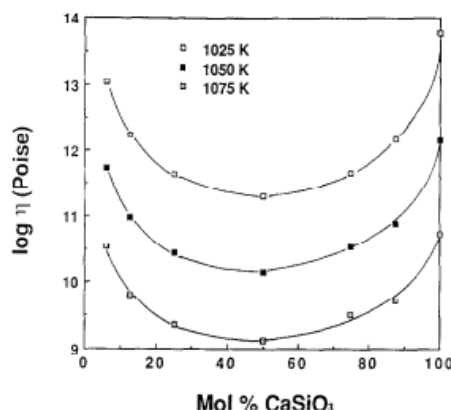


Figure 12 : Evolution pour différentes températures de la viscosité de $\text{M}'\text{SiO}_3$ ($\text{M} = \text{Mg}$ et Ca) en fonction du pourcentage molaire de CaSiO_3 par rapport à celui de MgSiO_3 . (pour $\% \text{CaSiO}_3 = 0$: $\text{M}'\text{SiO}_3 = \text{MgSiO}_3$; pour $\% \text{CaSiO}_3 = 0,50$: $\text{M}'\text{SiO}_3 = (\text{CaMg})\text{SiO}_3$ et pour $\% \text{CaSiO}_3 = 1$: $\text{M}'\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3$)³⁰.

II.3. EFFET DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

La température de transition vitreuse est définie comme la température pour laquelle la viscosité du système est de 10^{12} Pa.s (10^{13} dPa.s). A cette température, la viscosité est telle que tout réarrangement microscopique local est impossible. La température de transition vitreuse (T_g) dépend non seulement, du passé thermique du matériau, mais également de sa composition.

II.3.1. Ions alcalins versus ions alcalino-terreux

Il a été observé qu'en substituant un alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) par du sodium dans un silicate, la température de transition vitreuse diminue³¹. La substitution du magnésium par du sodium est celle qui a le plus fort impact (T_g est abaissée d'environ 350°C) (Figure 13). Par ailleurs, D. Neuville a également constaté que pour un rapport $[Na_2O] / ([Na_2O] + [Alcalino-terreux])$ fixe, la valeur de la température de transition vitreuse dépend de la nature des alcalino-terreux. La température de transition vitreuse d'un verre au magnésium est d'environ 100°C de plus que celle d'un verre au baryum.

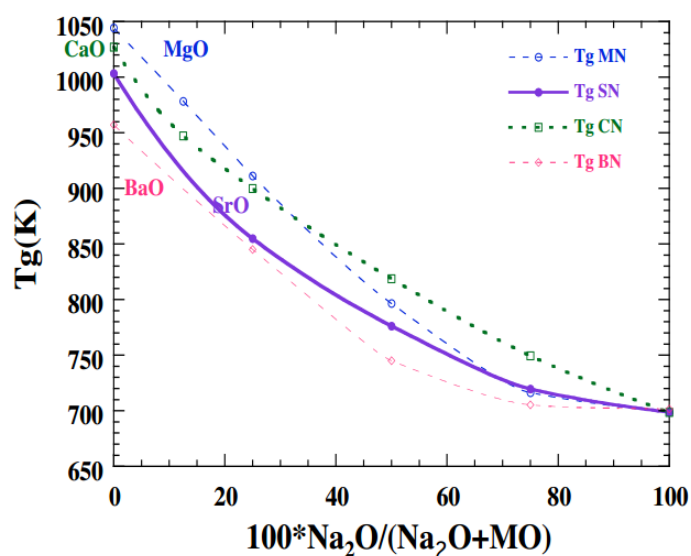


Figure 13 : Evolution de la température de transition vitreuse d'un silicate en fonction du taux de substitution $R = [Na_2O] / ([Na_2O] + [MO])$ avec $M = Ba, Mg, Ca$ et Sr ³¹.

II.3.2. Effet de la nature de l'alcalin

Dans le binaire $(1-x)SiO_2 - xNa_2O$, certains auteurs³² affirment que l'évolution de T_g en fonction de la teneur en alcalin est monotone et qu'elle décroît continuellement avec x . D'autres auteurs estiment que pour des teneurs en alcalins plus faibles (10 - 20% molaires) T_g

présente un minimum local^{33,34}. Dans ce dernier cas, T_g augmenterait avec un ajout de Na_2O puis finirait par rediminuer lorsque la teneur en alcalin devient plus importante (Figure 14).

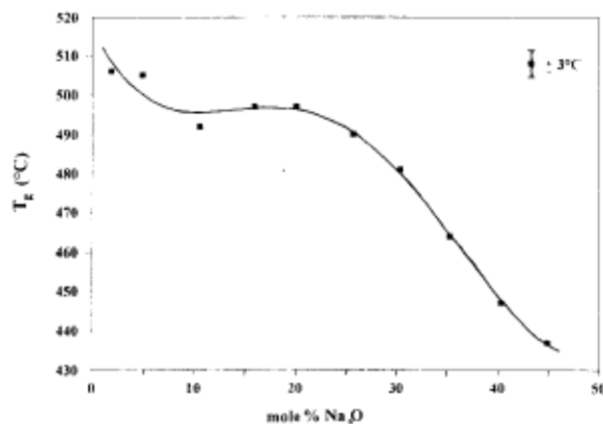


Figure 14 : Evolution de T_g en fonction du pourcentage molaire en Na_2O ²¹.

Au sein des verres $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ (avec M : un alcalin et M' : un alcalino-terreux), A. Quintas a montré que la nature des alcalins a un fort impact sur la température de transition vitreuse¹. Une baisse de 157°C sur la valeur de T_g est observée dans le cas où l'ensemble des alcalins est apporté par du lithium et non par du césium. Par ailleurs, la Figure 15 révèle une corrélation parfaitement linéaire entre l'évolution de T_g et le rayon ionique de l'alcalin. Cette évolution, observée aussi par Mazurin³⁵, serait à relier avec le fait que l'équilibre des entités $\text{SiO}_4 2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ est déplacé vers la droite lorsque le rayon ionique de l'alcalin diminue. Le réseau serait alors moins cohésif et T_g serait abaissée.

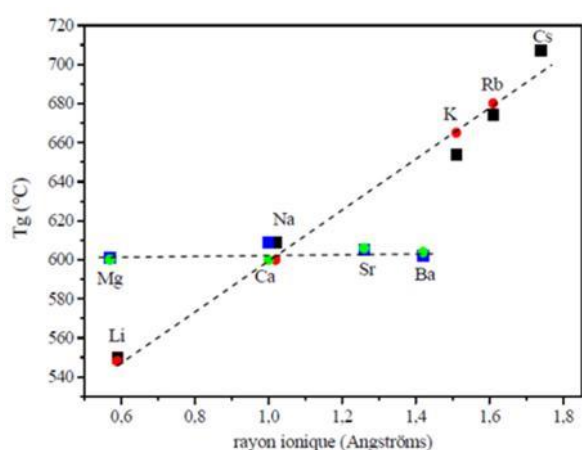


Figure 15 : Evolution de T_g en fonction de la nature des alcalins et alcalino-terreux¹. Les carrés noirs représentent la série de verres avec la nature de l'alcalin variable (le pourcentage molaire d'alcalins est constant), alors que les carrés bleus représentent la série de verres avec la nature des alcalino-terreux variable (le pourcentage molaire d'alcalino-terreux est constant).

Par ailleurs, l'étude menée par J. Isard montre que dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, la température de transition vitreuse est sujet à l'effet alcalin mixte²². En effet, l'évolution de T_g en fonction de la substitution du sodium par du potassium n'est pas linéaire (Figure 16).

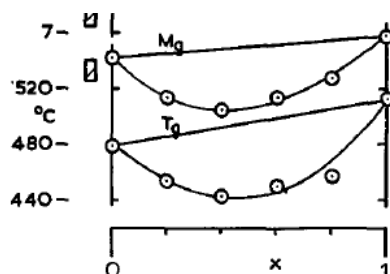


Figure 16 : Evolution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de ramollissement (M_g) dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ en fonction du rapport $x = [\text{K}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ ²².

II.3.3. Effet de la nature des alcalino-terreux

L'évolution de la température de transition vitreuse d'un verre nucléaire en fonction de la nature des alcalino-terreux a été étudiée par A. Quintas¹. Il a ainsi été mis en évidence, que dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$, la valeur de T_g était constante quelle que soit la nature de l'alcalino-terreux présent dans la composition du verre. En revanche, J. Kjeldsen³⁶ a remarqué que dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO}$, la substitution de CaO par MgO a pour conséquence d'augmenter T_g de 20°C. (Figure 17). De plus, l'évolution de la T_g en fonction de cette substitution n'est pas linéaire (Figure 17).

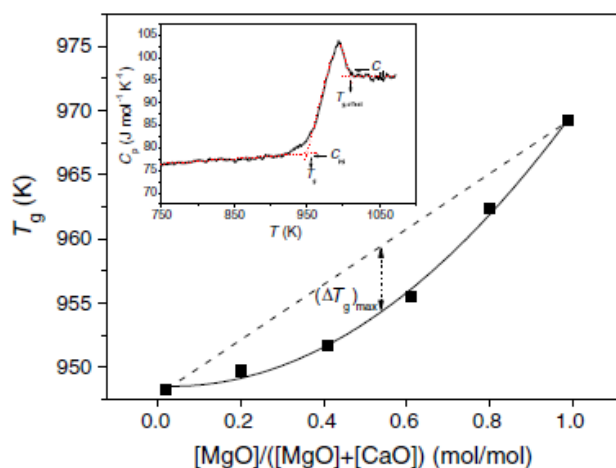


Figure 17 : Evolution de T_g en fonction d'une substitution du calcium par du magnésium³⁶.

III. EFFET DU BORE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les paragraphes qui suivent ont pour but de déterminer l'influence d'un ajout d'oxyde de bore et plus particulièrement la substitution du silicium par du bore sur les propriétés physico-chimiques du verre telles que la tendance à la cristallisation, la viscosité, la température de transition vitreuse, afin notamment d'optimiser la formulation des verres peralumineux.

III.1. EFFET DU BORE SUR LA TENDANCE À LA TENDANCE À LA DEVITRIFICATION

III.1.1. Cas des verres peralcalins

Les conséquences sur la tendance à la dévitrification des matrices vitreuses du rapport $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ ont été étudiées par I. Bardez dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ ⁶. Après un refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, il apparaît que la tendance à la dévitrification est d'autant plus importante que la teneur en bore est élevée. La phase cristalline identifiée sur cet intervalle de composition est une apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Dans cette étude, la tendance à la cristallisation en fonction du rapport Si/B ne rejoint pas entièrement les observations de H. Li¹², qui indique une solubilité de la terre rare plus importante lorsque la teneur en bore dans le verre de base $60 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O}$ (% molaires) est accrue (Figure 18). Il est important de souligner que dans les verres de H. Li, les modificateurs de réseau sont uniquement apportés via Na_2O alors que dans les verres de I. Bardez, ils sont apportés par Na_2O et CaO .

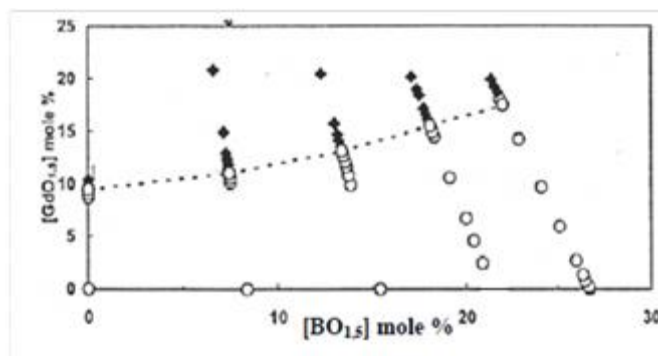


Figure 18 : Effet de la solubilité de la terre rare en fonction de la teneur en bore dans le verre de base $60 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O}$ (% molaires) ; (○) : Verre homogène, (▴) : Verre cristallisé¹².

Après avoir effectué un traitement thermique de nucléation – croissance de 30h, I. Bardez remarque que la tendance à la dévitrification en fonction du rapport $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ est complexe. En effet, en plus de la phase apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, deux autres phases cristallines riches en silicium, en calcium et en néodyme ont été détectées pour les

compositions aux bornes du domaine. Par ailleurs, le rapport Ca/Nd incorporé au sein des phases cristallines est d'autant plus important que le taux de silicium est fort et celui de bore faible. En augmentant la teneur en bore, les ions Na^+ et Ca^{2+} vont être délocalisés vers les zones boratées au détriment des zones silicatées pour former des unités BO_4 . La teneur en calcium dans l'environnement des tétraèdres SiO_4 en est abaissée, et par conséquent, la proportion de calcium au sein des phases cristallisées est plus faible⁶.

III.1.2. Cas des verres peralumineux

En faisant varier, le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$ de 0,13 à 0,40, il a été montré dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$ peralumineux, que la formation d'une phase cristallisée (mullite) était favorisée pour des faibles valeurs de ce rapport (pour une teneur en néodyme fixée à 2,3% molaires)¹⁵. En revanche, pour des teneurs en terres rares plus importantes ($\geq 8,0\%$ molaires) l'augmentation de ce même rapport, c'est-à-dire l'augmentation de la teneur en bore dans la composition, favorise la tendance des verres à démixer (Figure 19 (a) et (b)). Les verres démixés présentent une première phase enrichie en bore et en terre rare et une seconde phase enrichie en silicium (Figure 19 (c) et (d)).

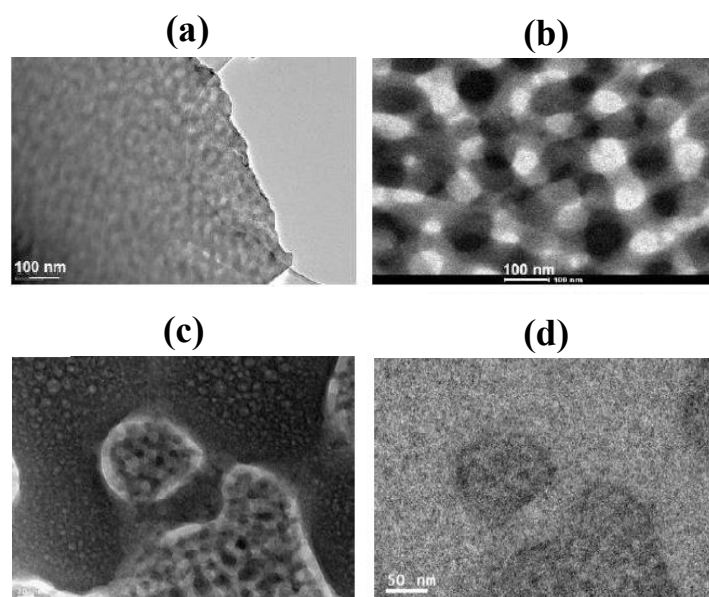


Figure 19. (a) et (b) Images MET des verres peralumineux après RLT pour des rapports $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$ respectivement égaux à 0,26 et 0,40. Cartographies EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) d'un verre peralumineux après RLT (avec $[\text{Nd}_2\text{O}_3] = 10\%$ molaires et $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2] = 0,40$), image non filtrée (a) et image filtrée au seuil K du bore (188 eV)³.

molaires de bore ($T_{g(20\%)} = 600^{\circ}\text{C}$ et $T_{g(0\%)} = 625^{\circ}\text{C}$). L'évolution de T_g est la résultante de deux phénomènes antagonistes : une hausse du taux de polymérisation du réseau vitreux qui tend à faire augmenter T_g et l'affaiblissement des liaisons Si-O-B par rapport aux liaisons Si-O-Si qui tend à faire diminuer T_g .

Afin de déterminer l'influence de la nature de l'oxyde formateur sur la température de transition vitreuse, Lenoir a étudié l'évolution de T_g en fonction de la substitution du silicium par du bore ($R_f = [\text{B}_2\text{O}_3] / ([\text{SiO}_2] + [\text{B}_2\text{O}_3])^{37}$). L'évolution non linéaire de T_g en fonction de R_f est à relier avec l'anomalie du bore. Selon le modèle de Bray, les alcalins présents dans le réseau vont préférentiellement former des unités BO_4 plutôt que de créer des oxygènes non pontants. Ainsi, selon les valeurs de R correspondantes au modèle de Bray, l'ajout de bore au détriment du silicium a, dans un premier temps, pour conséquence d'augmenter T_g et dans un second temps, lorsque la substitution devient trop importante, de diminuer T_g (Figure 21).

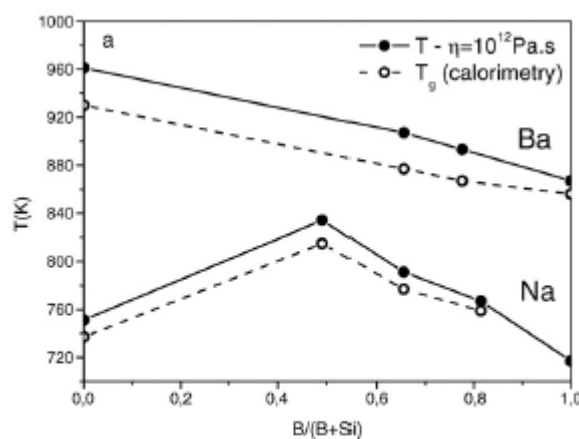


Figure 21 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du rapport B/(B+Si) dans les verres $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. T_g est déterminée par DSC et par un viscosimètre (température à laquelle la viscosité est égale à 10^{12} Pa.s)³⁷.

III.3.2. Cas des verres peralumineux

Dans le cas des verres peralumineux, E. Gasnier a remarqué que la température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$ (pour des rapports $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$ égaux à 0,13 ; 0,26 et 0,40 les T_g sont respectivement égales à 720°C , 683°C et 652°C)³. A l'inverse des verres peralcalins, aucune repolymérisation significative n'est constatée à mesure que la teneur en bore augmente (paragraphe I.2.1). Ainsi sur les deux phénomènes antagonistes décrits par I. Bardez pour décrire l'évolution de T_g des verres peralcalins⁶ : hausse du taux de polymérisation du réseau vitreux tendant à faire augmenter T_g et l'affaiblissement des liaisons Si-O-B par rapport aux liaisons Si-O-Si tendant à faire diminuer T_g , seul le second serait envisageable dans les verres peralumineux. Ainsi en

augmentant la teneur en bore dans ces domaines de compositions, la température de transition vitreuse diminuerait.

IV. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les paragraphes qui suivent ont pour but d'exposer les conséquences d'un ajout d'oxyde de terres rares dans la formulation sur les propriétés physico-chimiques telles que la tendance à la cristallisation, la viscosité, la température de transition vitreuse. Cette étude bibliographique permettra de déterminer si un ajout d'oxyde des terres rares dans la formulation est envisageable pour optimiser la formulation de nos verres peralumineux.

IV.1. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TENDANCE À LA DEVITRIFICATION

IV.1.1. *Cas des verres peralcalins*

a) EFFET D'UN AJOUT DE TR_2O_3 DANS LES VERRES PERALCALINS

L'influence des terres rares sur la tendance à la dévitrification des verres nucléaires, a été étudiée via une série à teneur croissante en néodyme dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$, par I. Bardez⁶. Il résulte de cette étude, qu'une phase cristalline de composition proche de la phase apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apparaît après un refroidissement du verre à $6^\circ\text{C}/\text{min}$ dès lors que la teneur en néodyme est supérieure à 3,56% molaires (16% massiques). Par ailleurs, la teneur en néodyme incorporée au sein de la phase apatite est d'autant plus importante que la teneur en Nd_2O_3 dans le verre parent est élevée.

b) EFFET DE LA NATURE DES TERRES RARES DANS LES VERRES PERALCALINS

L'influence de la nature de la terre rare présente dans la composition a été étudiée par A. Quintas au sein du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ (avec $\text{TR} = \text{La, Pr, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu}$ et $\text{TR} = 3,56\%$ molaires)¹. Il apparaît que le comportement en cristallisation est nettement influencé par la nature de la terre rare (Figure 22).

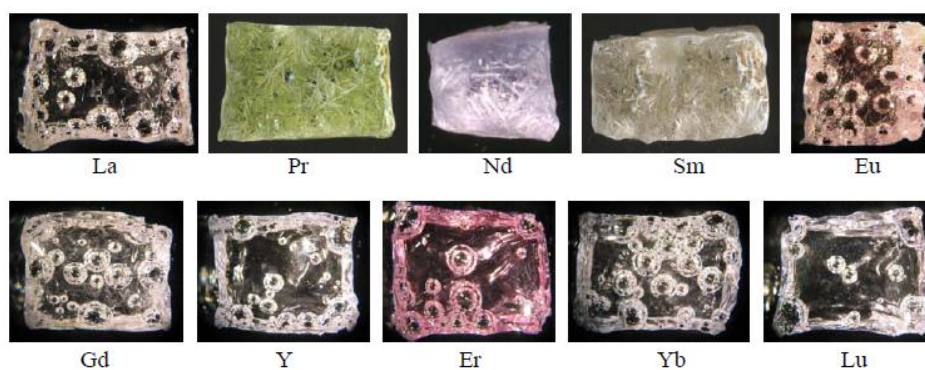


Figure 22 : Observations macroscopiques de la série de verres $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ (avec TR = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu et TR = 3,56% molaires)¹.

En effet, pour une teneur en terre rare de 3,56% molaires et pour un refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, seuls les cas où TR = Pr, Nd et Sm conduisent à une cristallisation significative d'apatite $\text{Ca}_{2+x}\text{TR}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$. Il est à noter qu'une faible cristallisation d'apatite ($< 5\%$ volumique) est présente dans les cas où la terre rare est du lanthane, du gadolinium ou de l'euporium. Il apparaît, à travers cette étude, que la formation d'apatite ($\text{Ca}_{2+x}\text{TR}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$) est favorisée lorsque le rayon ionique de la terre rare est proche de celui du calcium.

Par ailleurs, I. Bardez⁶ a remarqué, dans un verre de même composition, la présence d'une phase supplémentaire lorsque TR = La. Le verre au lanthane cristallise alors aussi sous forme de silicate de lanthane dont la composition est proche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette seconde phase, qui reste minoritaire par rapport à l'apatite, pourrait être due au fait que les ions La^{3+} , légèrement plus gros que les ions Ca^{2+} , ont des difficultés à s'insérer dans les sites du calcium de la phase apatite. Il en résulterait un silicate de terre rare appauvri en calcium.

IV.1.2. Cas des verres peralumineux

a) EFFET D'UN AJOUT DE TR_2O_3 DANS LES VERRES PERALUMINEUX

Plus récemment, E. Gasnier^{3,15}, s'est intéressée à l'incorporation des terres rares dans les verres peralumineux ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - x\text{Nd}_2\text{O}_3$, avec $x = 0 ; 2,3 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10\%$ molaires). Contrairement aux verres peralcalins étudiés par I. Bardez et A. Quintas, où l'introduction de terres rares favorise la cristallisation, les conséquences d'un ajout de Nd_2O_3 sur la cristallisation des verres peralumineux sont plus complexes. En effet, conformément aux travaux de H. Li, une certaine quantité de terres rares est nécessaire pour avoir un verre homogène (éviter la formation de mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), mais une quantité trop importante de TR_2O_3 engendrera des phénomènes de séparation de phases et de cristallisation de la phase $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$. Il existe alors un intervalle de composition ($x \leq \text{Nd}_2\text{O}_3 \leq y$) pour lequel les verres peralumineux sont homogènes.

Ainsi lorsque la teneur en terres rares est nulle, une phase alumino-silicatée (mullite) est détectée ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Un ajout de 2,3% molaires ou 4% molaires (suivant le rapport B/Si), a pour conséquence d'éviter l'apparition de mullite. A ces teneurs en néodyme, le verre est parfaitement homogène¹⁵.

En revanche, au-delà d'une certaine quantité de Nd_2O_3 (6% molaires), le verre n'est plus homogène. En effet, pour $[\text{Nd}_2\text{O}_3] = 8\%$ molaires, le verre est légèrement cristallisé en surface du verre (Figure 23). Lorsque la teneur en Nd_2O_3 est égale à 10% molaires, des cristaux sont présents au sein de tout l'échantillon (cristallisation homogène).

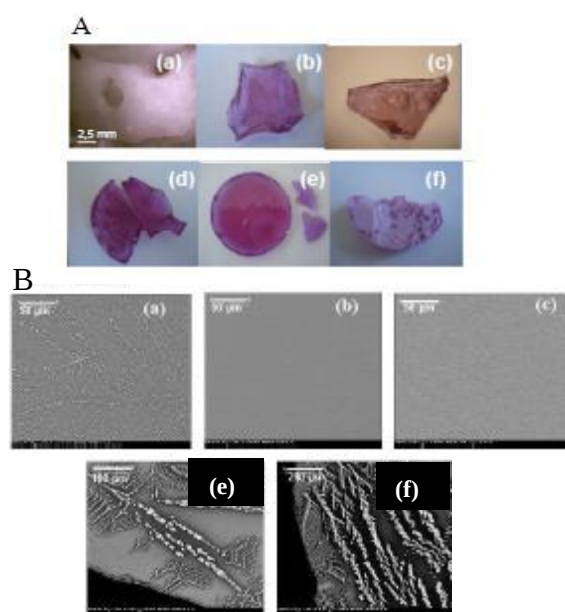


Figure 23 : (A) Observations macroscopiques des verres refroidis à 1°C/min depuis l'état fondu à 1350°C avec un rapport B/Si = 0,40 et des teneurs en néodyme égales (a) : 0 ; (b) : 2,3 ; (c) : 4 ; (d) : 6 ; (e) : 8 ; (f) : 10% molaires. (B) Images MEB de ces mêmes échantillons³.

Les analyses DRX de ces échantillons révèlent que la phase cristalline est proche de la phase $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (avec du calcium et de l'aluminium présents en faible quantité)³. Ces résultats sont donc différents de ceux proposés par H. Li, où la phase cristallisée attendue serait un silicate de terre rare ($\text{Na}_x\text{Nd}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$). A ces mêmes teneurs en néodyme ($\text{Nd}_2\text{O}_3 \geq 8\%$ molaires), le verre présente en plus d'une cristallisation, une séparation de phases (Figure 24). Par couplage d'analyses STEM et cartographie EFTEM, il apparaît que les domaines sombres sont enrichis en néodyme et en bore, tandis que les domaines plus clairs sont enrichis en silicium (Figure 19).

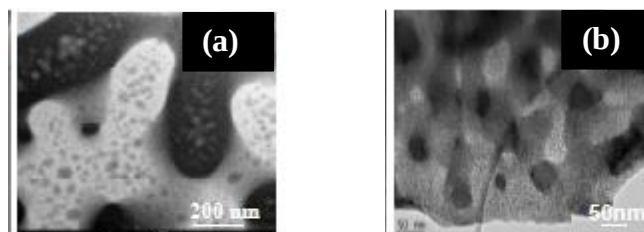


Figure 24 : Images MET des verres refroidis à 1°C/min depuis l'état fondu à 1350°C avec un rapport B/Si = 0,40 et des teneurs en néodyme (a) : 8 et (b) : 10% molaires³.

Le domaine d'homogénéité des verres peralumineux est, pour un même traitement thermique, plus étendu que celui des verres peralcalins où la cristallisation d'une phase apatite est observée pour une teneur en Nd_2O_3 supérieure à 3,56 molaires.

b) EFFET DE LA NATURE DE LA TERRE RARE DANS LES VERRES PERALUMINEUX

En substituant le néodyme par du lanthane, il a été remarqué par E. Gasnier³, que si la nature des phases restait inchangée, la proportion de cristaux ($\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$) et la taille des domaines séparés étaient en revanche affectées. Comme constaté lors de l'étude de verres peralcalins⁶, les verres au lanthane semblent être moins sujets à la dévitrification que ceux au néodyme.

IV.2. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA VISCOSITÉ

IV.2.1. Cas des verres peralcalins

Les conséquences d'un ajout de 1% molaire de terres rares sur la viscosité ont été étudiées par Wang sur le système $71,5\text{SiO}_2 - 13\text{Na}_2\text{O} - 0,3\text{K}_2\text{O} - 8,9\text{CaO} - 0,6\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,7\text{MgO}$ ³⁸. Il a été remarqué, qu'à une température donnée, les verres dopés en oxyde de terre rare (1% molaire) sont plus fluides que le verre de référence (Figure 25.a). Par ailleurs, M. Wang montre que la viscosité du verre à haute température est d'autant plus faible que la teneur en terre rare est importante (le verre avec 1% molaire de Y_2O_3 est plus fluide que celui avec 0,75% molaires)³⁹.

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que la nature de la terre rare a une influence sur la viscosité. Selon R. Ramesh⁴⁰, la viscosité des verres (TR – Si – Al – O – N) semble augmenter avec la force de champ de la terre rare (Figure 25.b). Plus la force de champ est importante, plus la liaison TR – O est forte ce qui mènerait à une fonte verrière plus visqueuse. Connue sous le nom de contraction des lanthanides, les terres rares présentent la particularité de voir leur rayon ionique diminuer avec leur numéro atomique. Il est par conséquent logique de penser qu'un verre au lanthane sera plus fluide qu'un verre au

néodyme. Les travaux de M. Wang⁴¹ corroborent cette idée, le verre au lanthane apparaît plus fluide que celui au néodyme.

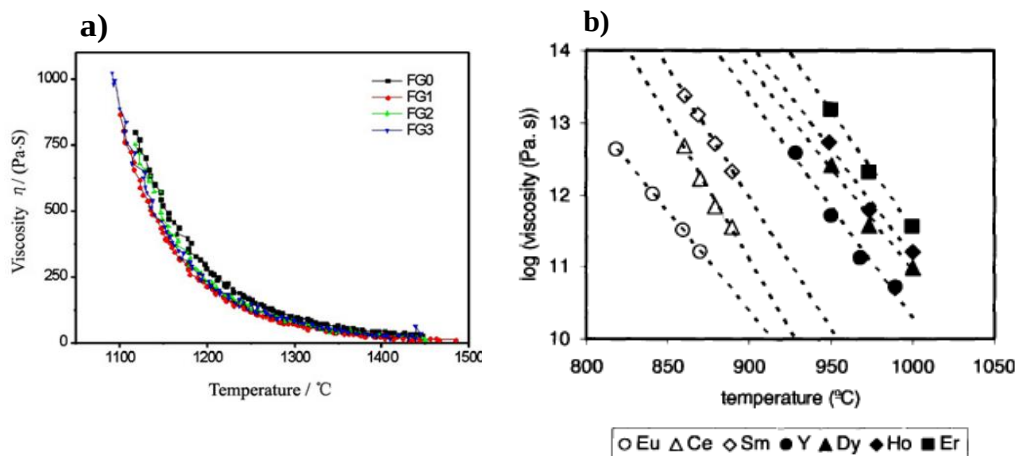


Figure 25 ; (a) Viscosité en fonction de la nature des terres rares et de la température, FG0 : verre de référence, FG1 TR = Pr, FG2 TR = Eu et FG3 TR = Yb³⁸; (b) Viscosité en fonction de la température et de la nature de la terre rare d'après Ramesh⁴⁰ (à noter que Eu et Ce existe sous différents degrés d'oxydation).

Par ailleurs, Wang³⁸ montre d'une part, que la température de fusion, définie comme la température pour laquelle la viscosité du fluide est égale à 100 dPa.s, varie linéairement avec la force de champ des terres rares présentes dans les verres FG1 (TR = Pr), FG2 (TR = Eu) et FG3 (TR = Yb) (Figure 26.a) (rejoignant ainsi les résultats de Ramesh et Wang), et d'autre part, que l'évolution de cette température en fonction du rapport $R = [Y_2O_3] / ([Y_2O_3] + [Gd_2O_3])$ n'est pas linéaire. De façon analogue à un effet alcalin mixte, la présence de deux terres rares semble affecter la viscosité du verre. La température de fusion est alors maximale pour un taux de substitution $R = 0,25$ (Figure 26.b)³⁹.

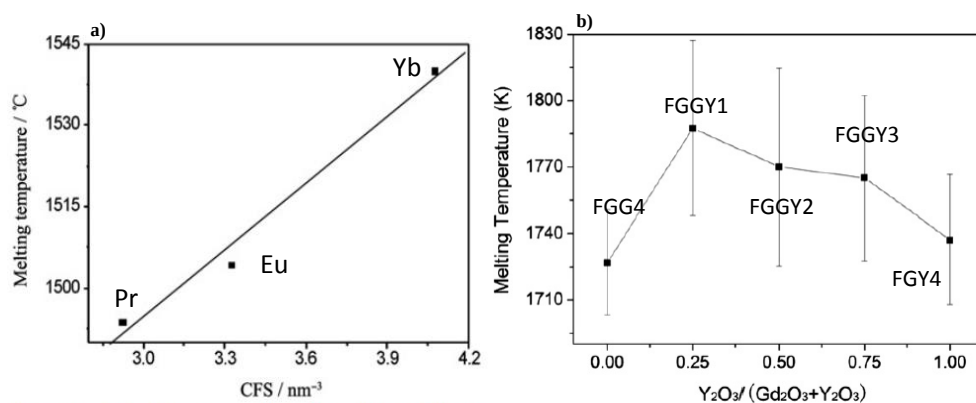


Figure 26 : (a) Variation de la température de fusion en fonction de la force de champ cationique (CFS) de la terre rare³⁸; (b) Evolution de la température de fusion en fonction du taux de substitution $R = [Y_2O_3] / ([Y_2O_3] + [Gd_2O_3])$ dans les verres FGG4, FGGY1, FGGY2, FGGY3 et FGY4³⁹.

IV.2.2. Cas des verres peralumineux

Afin d'optimiser la formulation de verres peralumineux et notamment la viscosité de ces derniers, l'influence d'un ajout de terres rares dans les verres peralumineux a déjà été étudiée E. Gasnier³. Comme dans les verres peralcalins, l'ajout de terres rares dans la composition des verres peralumineux permet de fluidifier la fonte verrière. En effet, un ajout de 5,8% massiques de Nd_2O_3 dans la fritte de verre permet d'abaisser la viscosité de 138 dPa.s à 100 dPa.s à 1300°C.

IV.3. EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

En parallèle de ces travaux sur la viscosité, M. Wang a étudié, sur les mêmes verres, l'influence des terres rares sur T_g . Hormis le cas du verre au lanthane, la température de transition vitreuse semble augmenter lorsque le verre contient des terres rares ($T_{g(\text{La})} = 590^\circ\text{C}$; $T_{g(\text{verre référence})} = 594^\circ\text{C}$, $T_{g(\text{Ce})} = 608^\circ\text{C}$ et $T_{g(\text{Nd})} = 612^\circ\text{C}$)⁴¹.

Tout comme la nature des terres rares a une incidence sur la viscosité, elle semble aussi affecter les valeurs de T_g . En effet, R. Ramesh⁴⁰ a noté que dans un système TR – Si – Al – O – N, la valeur de T_g est liée à la force de champ de la terre rare (TR = Eu, Ce, Nd, Sm, Dy, Y, Ho et Er). Plus la force de champ de la terre rare est élevée, c'est-à-dire plus le numéro atomique de celle-ci est élevé, plus T_g augmente (Figure 27.a).

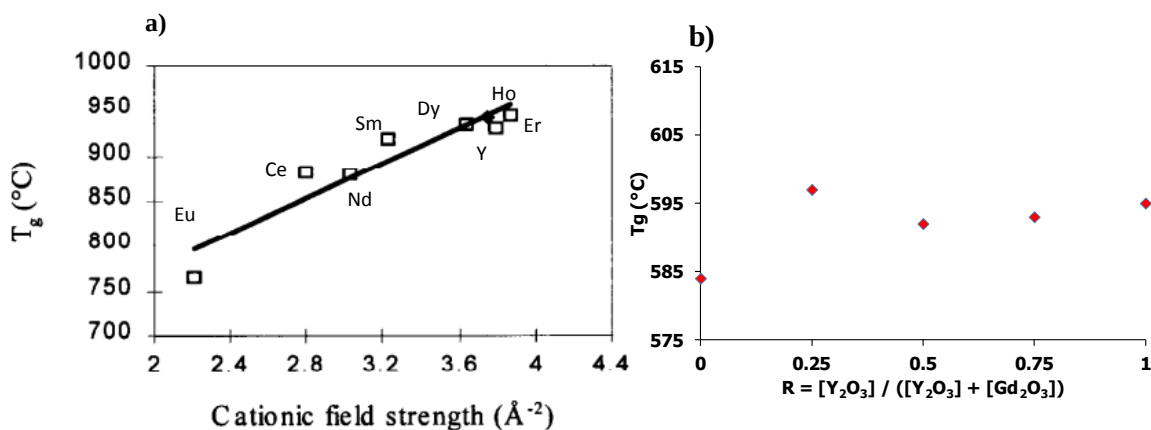


Figure 27 : (a) Effet de la force de champ cationique des terres rares sur T_g (TR : Eu, Ce, Nd, Sm, Dy, Y, Ho et Er)⁴⁰; (b) Effet du taux de substitution $R = [\text{Y}_2\text{O}_3] / ([\text{Y}_2\text{O}_3] + [\text{Gd}_2\text{O}_3])$ sur T_g d'après Wang³⁹.

De plus, Wang a montré que l'évolution de T_g en fonction du rapport $R = [\text{Y}_2\text{O}_3] / ([\text{Y}_2\text{O}_3] + [\text{Gd}_2\text{O}_3])$ n'est pas linéaire³⁹. D'aspect analogue à l'effet alcalin mixte, l'évolution de T_g en fonction de ce rapport présente un extremum local (Figure 27.b).

Les études de E. Gasnier ont montré que la température de transition vitreuse dans les verres peralumineux était également liée la teneur en terres rares. En augmentant la teneur en néodyme de 2,3 à 10 % molaires, la valeur de la température de transition passe de 665°C à 716°C¹⁵.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de déterminer à travers une synthèse bibliographique quels ajouts et/ou substitution d'oxydes pouvaient être entrepris, afin d'abaisser la viscosité des verres peralumineux sans pour autant dégrader leurs propriétés physico-chimiques (température de transition vitreuse et faible tendance à la dévitrification) (Tableau 1).

En dépolymérisant le réseau, via la formation de *NBO*, et donc en abaissant la rigidité du réseau, l'ajout d'oxydes modificateurs dans la formulation apparaît comme une solution efficace pour abaisser la viscosité de la fonte. Cependant, les teneurs en alcalins et en alcalino-terreux étant, dans le domaine peralumineux, très faibles, il était essentiel de déterminer lequel de ces oxydes permettrait, à teneur égale, d'abaisser au mieux la viscosité. Au vu des différentes études citées, il apparaît préférable de favoriser les ions alcalins aux ions alcalino-terreux, et plus particulièrement ceux à force de champ élevée tel que le lithium. De plus, la présence de deux ions modificateurs dans la composition permet, dans des proportions précises et pour une teneur en ions modificateurs constante, d'abaisser encore plus la viscosité : c'est l'effet alcalin mixte. Le fait de favoriser la présence d'alcalins plutôt que d'alcalino-terreux dans la formulation est également conforté par des études sur la tendance à la cristallisation des verres. En effet, afin de formuler un verre homogène (après un refroidissement à 1°C/min), il semble préférable non seulement de favoriser le sodium au calcium, mais également de limiter la teneur en Li_2O (risque de séparation de phase plus accrue dans les verres peralcalins riches en lithium). Cependant, pour ne pas diminuer T_g de façon significative (pouvant dégrader la stabilité thermique de la matrice), il apparaît nécessaire de conserver une part d'alcalino-terreux dans la formulation.

La deuxième voie identifiée pour optimiser la formulation des matrices peralumineuses est l'ajout d'oxyde de bore dans la formulation. La substitution partielle de SiO_2 par B_2O_3 a pour conséquence, dans le domaine peralcalin, de rigidifier le réseau via la formation d'unités BO_4 (baisse du nombre de *NBO* auprès des tétraèdres SiO_4), alors que dans le domaine peralumineux, cette substitution n'engendre que peu de conséquences structurales. Au travers des différentes études, la substitution partielle de SiO_2 par B_2O_3 apparaît comme une voie intéressante afin d'optimiser la formulation, notamment pour abaisser la viscosité de la fonte et limiter la tendance à la cristallisation. Néanmoins, cette substitution doit être modérée pour ne pas diminuer, de façon significative, la température de transition vitreuse.

Enfin, la dernière voie envisagée afin d'optimiser la formulation des verres peralumineux est l'ajout d'oxyde de terre rare dans la composition. Le rôle structural des ions terres rares est, dans les verres aluminosilicatés, fortement dépendant du caractère peralcalin ou peralumineux des verres. Dans les verres peralcalins, la terre rare a plutôt un rôle de modificateur de réseau en s'insérant préférentiellement dans les zones dépolymérisées. Dans les verres peralumineux, la terre rare a, en fonction du taux de modificateur global, aussi bien le rôle de modificateur que de compensateur de charges (compensation des entités AlO_4^- et BO_4^-). A travers ces différentes études, l'incorporation de terres rares (en plus de celles présentes dans les PFA) et en particulier un ajout de lanthane apparaît comme une voie très prometteuse pour optimiser la formulation. En effet, l'incorporation de lanthanides permet non seulement d'abaisser la viscosité de la fonte, mais également d'augmenter la température de transition vitreuse. Cet ajout doit tout de même être limité afin de garantir un verre homogène.

Cette synthèse bibliographique a permis d'identifier trois voies possibles pour optimiser la formulation des verres peralumineux : l'ajout d'oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux, la substitution partielle de SiO_2 par B_2O_3 et enfin l'ajout d'oxyde de terres rares dans la composition. L'optimisation reste néanmoins un délicat compromis à trouver entre obtenir fluidité, homogénéité et stabilité thermique du verre. Le choix de ces oxydes ainsi que leur teneur respective seront détaillés au chapitre 3.

Oxyde	Effet de la composition sur les propriétés physico-chimiques					
	Verres peralcalins			Verres peralumineux		
	Fluidité	T _g	Homogénéité	Fluidité	T _g	Homogénéité
Na₂O	↗	↘	↗	-	-	↘
Li₂O / à Na₂O	↗	↘	↘	-	-	-
CaO / à Na₂O	↘	↗	↘	-	-	-
B₂O₃ / à SiO₂	↗	Effet non monotone	Effet dépendant du système	↗	↘	▪ $[\text{TR}_2\text{O}_3] \leq 2,3\% \text{ mol.}$: Effet : ↗ ▪ $[\text{TR}_2\text{O}_3] \geq 8,0\% \text{ mol.}$: Effet : ↘
Al₂O₃	↘	↗	↘	-	-	↗
La₂O₃	↗	↗	↘	↗	↗	▪ $[\text{TR}_2\text{O}_3] \leq 2,3\% \text{ mol.}$: Effet : ↗ ▪ $[\text{TR}_2\text{O}_3] \geq 8,0\% \text{ mol.}$: Effet : ↘

Tableau 1 : Synthèse sur les différents effets de la composition sur les propriétés physico-chimiques des verres peralcalins et peralumineux (fluidité, T_g et homogénéité (détaillée en Annexe 2)). Lorsque l'effet n'a pas été déterminé, le sigle « - » est utilisé (cas des verres peralumineux).

VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Arnaud Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare*", 2007.
- 2 Bimalendu N. Roy and Alexandra Navrotsky, "*Thermochemistry of Charge-Coupled Substitutions in Silicate Glasses: The Systems $M/n + AlO_2-SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$)*," Journal of the American Ceramic Society **67** (9), 606-610 (1984).
- 3 Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "*Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs*", 2013.
- 4 A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, and J. L. Dussossoy, "*Effect of compositional variations on charge compensation of AlO_4 and BO_4 entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass*," Materials Research Bulletin **44** (9), 1895-1898 (2009).
- 5 Y. H. Yun and P. J. Bray, "*Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$* ," Journal of Non-Crystalline Solids **27** (3), 363-380 (1978).
- 6 Isabelle Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*", 2004.
- 7 Odile Majérus, Daniel Caurant, Arnaud Quintas, Jean-Luc Dussossoy, Isabelle Bardez, and Pascal Loiseau, "*Effect of boron oxide addition on the Nd^{3+} environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass*," Journal of Non-Crystalline Solids **357** (14), 2744-2751 (2011).
- 8 Liyu Li, Hong Li, Maoxu Qian, and Denis M. Strachan, "*Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **283** (1-3), 237-245 (2001).
- 9 Liyu Li, Hong Li, Maoxu Qian, and Denis M. Strachan, "*Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **281** (1-3), 189-197 (2001).
- 10 H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, and D. K. Peeler, "*Neodymium(III) in aluminoborosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **278** (1-3), 35-57 (2000).
- 11 Liyu Li, Denis M. Strachan, Hong Li, Linda L. Davis, and Maoxu Qian, "*Crystallization of gadolinium- and lanthanum-containing phases from sodium aluminoborosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **272** (1), 46-56 (2000).
- 12 Hong Li, Yali Su, Liyu Li, and Denis M. Strachan, "*Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **292** (1-3), 167-176 (2001).
- 13 I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J. L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, and D. R. Neuville, "*Structural characterisation of rare earth rich glasses for nuclear waste immobilisation*," Physics and Chemistry of Glasses **46**, 320-329 (2005).
- 14 Nolwenn Chouard, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*", 2011.
- 15 E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, and D. Massiot, "*Homogeneity of peraluminous $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-Nd_2O_3$ glasses: Effect of neodymium content*," Journal of Non-Crystalline Solids **405**, 55-62 (2014).
- 16 H. Liyu, J-D. Vienna, M-J. Schweiger, and J-V. Crum, Ceram. Trans. 87, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries **189** (1) (1998).
- 17 V.I Pakhomov, G.I Sil'nitskaya, A.V Medvedev, and B.F Dzhurinskii, Neorganicheskie Materialy (1972).
- 18 Julien Hiet, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "*Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides*", 2009.
- 19 Liyu Li, Hong Li, and Denis M. Strachan, "*Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses*," Journal of Non-Crystalline Solids **283** (1-3), 237-245 (2001); L. L. Davis, J. G. Darab, M. Qian, D. Zhao, C. S. Palenik, H. Li, D. M. Strachan, and L. Li, "*Hafnium in peralkaline and peraluminous boro-aluminosilicate glass and glass sub-components: a solubility study*," Journal of Non-Crystalline Solids **328** (1-3), 102-122 (2003); Maoxu Qian, Liyu Li, Hong

- Li, and Denis M. Strachan, "Partitioning of gadolinium and its induced phase separation in sodium-aluminoborosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **333** (1), 1-15 (2004).
- 20 K. Nakawaga and T. Izumintani, "Effect of third component upon the immiscibility of binary glass," *Physics and Chemistry of Glasses*, 85-90 (1972).
- 21 R. Knoche, D. B. Dingwell, F. A. Seifert, and S. L. Webb, "Non-linear properties of supercooled liquids in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$," *Chemical Geology* **116** (1-2), 1-16 (1994).
- 22 J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* **1** (3), 235-261 (1969).
- 23 V. Leko, *Inorganic Materials* **3** (1967).
- 24 S. Nemilov and Zh. Prikl. Kim, **42** (1969).
- 25 Pascal Richet, "Viscosity and configurational entropy of silicate melts," *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48** (3), 471-483 (1984).
- 26 J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. (Royal Society of Chemistry, 2005).
- 27 T. J. M. Visser and J. M. Stevels, "Rheological properties of boric oxide and alkali borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **7** (4), 376-394 (1972).
- 28 L. Shartsis, W. Capps, and S. Spinner, "Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates," *Journal of the American Ceramic Society* **36** (10), 319-326 (1953).
- 29 Daniel R. Neuville, "Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts," *Chemical Geology* **229** (1-3), 28-41 (2006).
- 30 Daniel R. Neuville and Pascal Richet, "Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets," *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** (4), 1011-1019 (1991).
- 31 D. Neuville, "Quel paramètre chimique contrôle la viscosité ? Le rôle des formateurs et des modificateurs", dans *Physiques des Minéraux et Magmas CNRS - IPGP* (1991).
- 32 M. Maklad and N. Kreidl, presented at the 9th International Congress on Glass, 1971 (unpublished).
- 33 W. Turner and F. Winks, "The thermal expansion of glass, Part II. Glasses of the series sodium metasilicate-silica," *Journal Society Glass Technology*, 110-126 (1930).
- 34 M. Samsoen, *Sur l'étude dilatométrique et thermique des verres composés de silice et de soude*. (1926).
- 35 O. Mazurin, *Handbook of Glass data* (1985).
- 36 Jonas Kjeldsen, Morten M. Smedskjaer, John C. Mauro, Randall E. Youngman, Liping Huang, and Yuanzheng Yue, "Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **369**, 61-68 (2013).
- 37 M. Lenoir, A. Grandjean, Y. Linard, B. Cochain, and D. R. Neuville, "The influence of Si,B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts," *Chemical Geology* **256** (3-4), 316-325 (2008).
- 38 Mitang Wang, Jinshu Cheng, and Mei Li, "Effect of rare earths on viscosity and thermal expansion of soda-lime-silicate glass," *Journal of Rare Earths* **28**, **Supplement 1**, 308-311 (2010).
- 39 Mitang Wang, Jinshu Cheng, Mei Li, Feng He, and Wei Deng, "Viscosity and thermal expansion of soda-lime-silica glass doped with Gd_2O_3 and Y_2O_3 ," *Solid State Sciences* **14** (8), 1233-1237 (2012).
- 40 R. Ramesh, E. Nestor, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Formation of $\text{Ln}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ glasses and their properties," *Journal of the European Ceramic Society* **17** (15-16), 1933-1939 (1997).
- 41 Wang Mi-tang and Cheng Jin-shu, "Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass," *Journal of Alloys and Compounds* **504** (1), 273-276 (2010).

Chapitre 3.

Etude des relations composition – propriétés des verres peralumineux simplifiés

I. QUESTIONS POSÉES - OBJECTIFS DE L'ÉTUDE- CHOIX DU SYSTÈME.....	71
I.1. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	71
I.2. QUESTIONS POSÉES	72
I.3. CHOIX DU SYSTÈME.....	73
II. MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES.....	73
II.1. INTÉRÊTS DES PLANS D'EXPÉRIENCES	73
II.2. MISE EN PLACE DU PLAN D'EXPÉRIENCES	74
II.3. BILAN SUR LA MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES	84
III. ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS.....	85
III.1. CARACTÉRISATION DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	85
III.2. DÉTERMINATION DU MODÈLE EMPIRIQUE CONCERNANT LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE....	87
III.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE	89
IV. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	93
IV.1. MESURE DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES	93
IV.2. DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES DE VISCOSITÉ	96
IV.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - VISCOSITÉ À 1300°C.....	100
V. ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	105
V.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES CP ET RLT	105
V.2.DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES RELIANT LA COMPOSITION AU CARACTÈRE HOMOGÈNE/INHOMOGÈNE DES VERRES CP ET RLT	116
V.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - HOMOGÉNÉITÉ DES VERRES CP ET RLT.....	123
V.4. APPORT DES TRAITEMENTS THERMIQUES ISOTHERMES	133
VI. CONCLUSION	136
VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139

Chapitre 3.

Etude des relations composition – propriétés des verres peralumineux simplifiés

Après avoir identifié au chapitre 2 les différents ajouts et/ou substitutions d'oxydes pouvant être réalisés afin d'abaisser la viscosité de la fonte verrière, l'objectif de ce chapitre est de définir la méthodologie expérimentale la plus appropriée pour parvenir à optimiser la formulation des verres peralumineux, revenant à définir un domaine de composition alliant fluidité, homogénéité et stabilité thermique du verre. Pour des raisons pratiques, la durabilité chimique des verres peralumineux n'a pas été modélisée (elle a toutefois été étudiée au chapitre 5). La démarche expérimentale retenue et permettant de comprendre au mieux les liens existant entre la composition et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux a été une méthodologie basée sur un plan d'expériences. Une première partie aborde la méthodologie mise en œuvre pour la sélection et la réalisation du plan d'expériences ; une seconde partie présente les résultats expérimentaux de caractérisation des verres en termes de température de transition vitreuse, viscosité et microstructure ainsi que les modèles empiriques associés.

I. QUESTIONS POSÉES - OBJECTIFS DE L'ÉTUDE- CHOIX DU SYSTÈME

I.1. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'un des objectifs de cette étude est de définir la formulation d'une matrice de conditionnement en accord avec le cahier des charges précédemment exposé (chapitre 1, paragraphe I.3.6). Il est tout particulièrement recherché d'abaisser la viscosité de la fonte verrière ($20 \leq \eta \leq 100$ Poises à 1300°C) sans pour autant dégrader les propriétés physico-chimiques telles que la température de transition vitreuse et l'homogénéité des verres CP et RLT⁽⁴⁾. Afin de parvenir à cet objectif, les propriétés physico-chimiques qui ont été

⁽⁴⁾ Les verres dits « CP » sont des verres trempés afin d'approcher au mieux l'état de la fonte ; les verres dits « RLT » (pour Refroidissement Lent en Température) sont des verres refroidis à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ afin de simuler le refroidissement du verre à cœur de conteneur.

caractérisées et modélisées au cours de ce chapitre sont la viscosité, la T_g et l'homogénéité des verres CP et RLT. Une excellente durabilité chimique des verres est également recherchée. Pour des raisons pratiques telles que la durée des expériences, les vitesses initiales et résiduelles d'altération des verres simplifiés du plan d'expériences n'ont pas été mesurées dans cette étude. Néanmoins, des tests de durabilité chimique ont été lancés sur certains verres peralumineux complexes de choix et seront présentés au chapitre 5.

Il est à noter que l'originalité et la difficulté de la démarche mise en œuvre dans cette étude, résident dans le fait qu'une des principales caractéristiques étudiées est l'homogénéité des verres, propriété non quantifiable et non aisément modélisable. Une approche qualitative originale a donc été empruntée pour déterminer des tendances.

I.2. QUESTIONS POSÉES

La synthèse bibliographique menée au chapitre 2 a permis d'identifier trois voies potentielles pour optimiser la formulation des verres alumino-borosilicatés (principalement peralcalins), et notamment pour abaisser leur viscosité : l'ajout d'alcalin, en alliant de préférence deux alcalins pour bénéficier d'un effet alcalin mixte, et/ou d'alcalino-terreux, l'augmentation de la teneur en bore et enfin l'ajout de terres rares dans la composition. Cependant, une des questions importantes est de savoir si ces ajouts, reconnus efficaces au sein des verres peralcalins, seront applicables aux verres peralumineux. En effet, les différences structurales observées entre ces deux domaines de composition n'auront-elles pas pour conséquence de modifier les relations entre la composition et les propriétés physico-chimiques du verre ? Il sera tout particulièrement recherché de savoir si les ajouts :

- **D'oxydes d'alcalin, d'alcalino-terreux et de bore** auront un effet aussi « fondant » et si la présence d'un second alcalin tel que le lithium permettra d'abaisser davantage la viscosité de la fonte via un effet alcalin mixte. Il sera également primordial de déterminer si la substitution de CaO par Na₂O a un effet favorable sur l'homogénéité des verres peralumineux (comme identifié sur les verres peralcalins au chapitre 2) et enfin de savoir quelles seront les conséquences d'un ajout de ces oxydes sur la température de transition vitreuse et la durabilité chimique des verres peralumineux.
- **D'oxyde de terre rare** permettront de fluidifier le verre à haute température tout en augmentant la température de transition vitreuse, c'est-à-dire d'obtenir un verre plus « court ». Il sera également intéressant de déterminer la teneur maximale en terres rares pouvant être incorporée dans ces matrices sans observer de cristallisation ou de séparation de phases, et d'identifier de quels facteurs elle dépend.

I.3. CHOIX DU SYSTÈME

Dans le but de pouvoir étudier plus finement le rôle des éléments sur les propriétés physico-chimiques et la structure, il a été choisi de mener l'étude sur des verres simplifiés à sept oxydes : $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$. Avec :

- **Na_2O et Li_2O** simulant l'ensemble des alcalins présents dans les verres nucléaires (Na_2O , Li_2O , Cs_2O et Rb_2O).
- **CaO** simulant l'ensemble des alcalino-terreux présents dans les verres nucléaires (CaO , SrO et BaO).
- **La_2O_3** simulant l'ensemble des terres rares (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 et Dy_2O_3) et des actinides mineurs (UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 et CmO_2) présents dans les verres nucléaires. Ce choix repose notamment sur fait que le lanthane a un caractère diamagnétique, permettant de réaliser des études structurales RMN (contrairement au néodyme). Par ailleurs, au vu des résultats présentés au chapitre 2 sur la microstructure et la viscosité, il semble préférable d'ajouter dans la fritte de verre de l'oxyde de lanthane plutôt que de l'oxyde de néodyme.

A l'issue de ces simplifications, environ 60 % massiques de déchets sont représentés. A titre de comparaison, dans le cas d'une composition peralcaline « classique » de type « UOX3 » avec ajustage et sans fines de dissolution, environ 80 % massiques des PFA sont représentés.

Afin de répondre à toutes ces interrogations posées et de mieux comprendre les relations entre la composition et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux, une méthodologie par plan d'expériences (dite aussi « PLEX ») a été appliquée.

II. MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

II.1. INTÉRÊTS DES PLANS D'EXPÉRIENCES

Les plans d'expériences sont des méthodes mathématiques optimisées pour appréhender des phénomènes et apporter des éléments de compréhension lorsque le nombre de paramètres à étudier devient important^{1,2}. Par rapport à une démarche expérimentale dite « classique », constituée de l'étude de séries paramétriques (variation d'un seul facteur à la fois), cette méthodologie dispose de nombreux atouts. Elle permet en effet :

- **D'étudier simultanément un grand nombre de variables**, permettant ainsi de déterminer et de quantifier ici l'effet de chaque oxyde de la composition verrière sur la propriété d'intérêt.
- **D'identifier d'éventuelles interactions entre les variables pour la description de propriétés.**

- **De limiter le nombre d'expériences, ici le nombre de verres ou d'échantillons étudiés.**
- **De modéliser les propriétés physico-chimiques étudiées** et donc d'estimer, en tout point du domaine expérimental, une valeur numérique de la propriété caractérisée. Dans notre cas, les grandeurs mesurées sont la température de transition vitreuse, la viscosité et l'homogénéité des verres.

La méthodologie des plans d'expériences permet, après analyse des résultats expérimentaux, d'établir une relation $f(x)$ entre la grandeur mesurée y et les variables x_i (Equation 1).

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad \text{Équation 1}$$

A noter que dans notre étude, les variables x_i sont continues et correspondent aux teneurs molaires de chaque oxyde ; ε est définie comme l'erreur associée au modèle $f(x)$. Les grandeurs mesurées sont par exemple la température de transition vitreuse, la viscosité et la microstructure.

La mise en place de cette démarche expérimentale repose sur les étapes suivantes :

- (i) Définition du domaine expérimental.
- (ii) Choix d'un modèle mathématique reliant la réponse (propriété physico-chimique) aux variables (teneur des oxydes).
- (iii) Construction du plan d'expériences.
- (iv) Expérimentation : élaboration des verres et mesure de leurs propriétés physico-chimiques.
- (v) Analyse des résultats du point de vue du plan d'expériences.
- (vi) Validation du modèle et des informations obtenues.

II.2. MISE EN PLACE DU PLAN D'EXPÉRIENCES

II.2.1. Définition du domaine d'étude

a) CONTRAINTES INDIVIDUELLES

Les contraintes individuelles sont définies comme les bornes minimales et maximales pour chaque constituant du verre. Elles ont été définies à partir des connaissances acquises sur le domaine peralumineux via les travaux d'E. Gasnier³ en prenant comme point d'entrée la composition optimale de son étude, le verre B20C-22,5-TR16,4 (présenté au chapitre 1) et sur des données de la littérature (chapitres 1 et 2). L'ensemble de ces contraintes individuelles est indiqué au Tableau 1.

Variables (oxydes)	Composition du verre B20La ₄ (% mol.)	Gamme de variation retenue (% mol.)
SiO ₂	49,39	42,00 ≤ x ≤ 55,00
B ₂ O ₃	20,00	14,00 ≤ x ≤ 30,00
Na ₂ O	6,12	4,00 ≤ x ≤ 12,00
Li ₂ O	0,00	0,00 ≤ x ≤ 3,00
CaO	4,08	2,00 ≤ x ≤ 8,00
Al ₂ O ₃	16,33	12,00 ≤ x ≤ 20,00
La ₂ O ₃	4,08	0,00 ≤ x ≤ 8,00

Tableau 1 : Composition molaire du verre servant de référence à l'étude (verre B20La₄) et gamme de variation retenue pour chacun des oxydes.

Ainsi :

- La teneur minimale en oxyde de sodium a été fixée à 4,00% molaires afin d'éviter la formulation de compositions de verres trop réfractaires.
- L'oxyde de calcium étant reconnu pour son effet bénéfique sur la durabilité chimique des verres peralcalins, et notamment sur la vitesse résiduelle⁴, sa teneur minimale a été fixée à 2,00% molaires.
- La teneur maximale en oxyde de lanthane a été fixée à 8,00% molaires afin de minimiser les risques de formation d'une phase cristalline de type TR₃Si₂BO₁₀ ainsi que d'une séparation de phase (chapitre 1, Figure 5).

b) CONTRAINTES RELATIONNELLES

Dans le but de mieux cibler le domaine étudié, des contraintes relationnelles (reliant différentes variables entre elles) ont été ajoutées. Ces contraintes, notées CR1 – CR5, ont notamment pour but d'élaborer des verres homogènes et fluides :

- **CR1** : $\sum_{i=1}^q x_i = 1,00$ (avec x_i : la fraction molaire de l'oxyde i , q : le nombre total d'oxydes ($q=7$)).
- **CR2** : $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 69\% \text{ molaires}^{(5)}$. Il s'agit d'une contrainte couramment utilisée dans le domaine des verres nucléaires peralcalins visant à formuler des verres fluides, en limitant la teneur en éléments réfractaires tels que la silice et l'alumine.
- **CR3** : $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) \leq 0,30$. Cette contrainte a pour objectif de statuer sur la potentialité d'un effet alcalin mixte dans le domaine peralumineux, tout en limitant la teneur en oxyde de lithium, reconnu pour favoriser la tendance à la dévitrification des verres peralcalins (chapitre 2).

⁽⁵⁾ La contrainte d'origine était exprimée en pourcentage massique ($\text{CR2} \leq 62\% \text{ massiques}$) et a été transposée en pourcentage molaire afin d'être compatible à notre étude.

- **CR4 : $0,25 \leq R_p \leq 0,43$** (avec $R_p = [\text{Oxydes modificateurs}] / ([\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}])$). Cette contrainte a été définie sur la base des observations microstructurales de H. Li⁵ sur des systèmes peralumineux $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TR}_2\text{O}_3$ et des résultats d'E. Gasnier³ (Chapitre 1, Figure 4 et 5). Elle permet de limiter la formation de phases cristallines telles que la mullite et d'apatites, ainsi que la formation de séparation de phases, tout en permettant une bonne solubilité de l'oxyde de terre rare.
- **CR5 : $6*[\text{La}_2\text{O}_3] + 2*[\text{CaO}] + 2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{Li}_2\text{O}] - 2*90\%*[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2*10\%*[\text{B}_2\text{O}_3] \geq 10$** . Cette contrainte, qui résulte du modèle structural établi par E. Gasnier (explicité au chapitre 1, paragraphe II.2.1, Figure 5), est complémentaire à la contrainte CR4. Elle permet de s'affranchir de la formation de mullite, en s'assurant notamment que le nombre de charges positives apportées par les alcalins, alcalino-terreux, et terres rares soit supérieur au nombre de charges négatives à compenser des entités AlO_4^- et BO_4^- (les valeurs de 90% d' AlO_4^- et de 10% de BO_4^- sont des hypothèses structurales basées sur les résultats de la thèse d'E. Gasnier³).

Remarque 1 : Afin d'avoir une marge limitant le risque de cristallisation de mullite, il a été jugé pertinent d'imposer CR5 supérieure ou égale à 10 et non à 0.

Remarque 2 : La contrainte CR5 impose implicitement que la teneur minimale en terres rares dans le domaine étudié soit supérieure ou égale à 2,9% molaires (chapitre 1, paragraphe II.2.1, Figure 5).

II.2.2. Choix d'un modèle empirique

Le choix du modèle empirique revient à définir la relation mathématique qui sera par la suite établie entre la propriété physico-chimique à modéliser et la teneur en chacun des oxydes. Le choix de ce modèle repose sur un compromis entre la qualité des modèles et la quantité de verres à élaborer et à caractériser. En effet, dans le cas d'un modèle polynomial de degré 1 (modèle le plus simple et décrit par l'Equation 2), le nombre de verre minimal à élaborer et à caractériser est égal à q (avec q : le nombre d'oxydes composant le système (7 dans notre cas)). A titre de comparaison, un modèle polynomial de degré 2 (Equation 3) impose d'élaborer et de caractériser, *a minima*, 28 verres afin de déterminer les 28 inconnues de type b_i et β_{ij} .

$$y = \sum_{i=1}^q b_i x_i + \varepsilon \quad \text{Equation 2}$$

Avec y : la réponse étudiée, b_i : les coefficients du modèle, x_i : la fraction molaire du constituant i et ε l'erreur associée à y .

$$y = \sum_{i=1}^q b_i x_i + \sum_{j=1}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Equation 3}$$

Avec y : la réponse étudiée, b_i et β_{ij} : les coefficients du modèle, x_i : la fraction molaire du constituant i et ε l'erreur associée.

Afin d'obtenir le meilleur rapport « résultats sur nombre de verres à caractériser », le modèle polynomial de degré 1 a été retenu. Toutefois, si la qualité du modèle linéaire précédemment établi n'est pas jugée satisfaisante, c'est-à-dire que la réponse prévue par le modèle n'est pas en accord avec celle mesurée expérimentalement, il est possible d'ajouter des termes d'interactions $x_i x_j$ entre les différents oxydes afin d'améliorer la qualité descriptive et prédictive du modèle (méthode dite « *stepwise* » disponible dans des logiciels de traitements de données statistiques tels que « JMP » et « Design Expert »). Ces termes d'interactions sont ajoutés en suivant le principe de parcimonie afin d'obtenir le modèle le plus représentatif et le plus simple possible.

II.2.3. *Construction du plan d'expériences*

a) SÉLECTION DU PLAN D'EXPÉRIENCES LE PLUS APPROPRIÉ A L'ÉTUDE

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental un nombre suffisant N d'expériences permettant d'estimer, avec une incertitude minimale, les p inconnues du modèle empirique, tout en respectant au mieux les objectifs et les contraintes de l'étude¹. La mise en place de ces plans d'expériences repose sur deux types de construction :

- **Les constructions dites « classiques »**, basées sur des règles algébriques. Se distinguent les plans en réseaux, de mélanges centrés et de mélanges centrés augmentés². Ces plans d'expériences non pas été retenus dans notre cas, mais plus de détails sur ces plans d'expériences et sur leur utilisation peuvent être lus dans les livres de J. Goupy² et F. Louvet¹.
- **Les constructions algorithmiques**, basées quant à elles sur des algorithmes d'échanges tels que Fedorov⁶. Ces plans d'expériences visent à extraire du domaine expérimental un certain nombre de combinaisons permettant de satisfaire différents critères algébriques tels que la I-efficacité (I comme intégré) pour et la D-efficacité (D comme déterminant). Ces critères seront définis au paragraphe II.2.3.b. L'utilisation de ces algorithmes est désormais facilitée par la puissance des processeurs actuels ; le temps et la complexité de ces calculs n'étant plus considérés comme des contraintes limitantes.

Au vu des objectifs fixés, les plans d'expériences dits « I-optimaux » ont été jugés les plus pertinents. En effet, ces types de plan d'expériences permettent, en minimisant la variance moyenne de prédiction, d'établir un modèle le plus prédictif possible.

Remarque : Ce type de plan permet, lorsqu'une expérience est non réalisable (verre ne pouvant pas être élaboré par exemple), de la remplacer par une nouvelle expérience dont la composition a été déterminée afin de satisfaire le critère d'optimalité.

b) CONSTRUCTION D'UN PLAN I-OPTIMAL

Afin de déterminer le nombre de verres nécessaires à l'étude, la variance moyenne de prédiction normalisée^{7,8} (définie par l'équation 4) ainsi que la D-efficacité (définie par l'équation 5) ont été calculées pour des valeurs de N comprises entre 8 et 60. Les plans d'expériences ont été générés à l'aide du logiciel JMP 11.

$$N * Var[\hat{y}(x_A)] = N * x_A(X'X)^{-1}x_A \quad \text{Equation 4}$$

$$D - \text{efficacité} = \frac{1}{100} \left(\det(X'X)^{1/p} \right) \quad \text{Equation 5}$$

Avec X : la matrice du modèle qui dépend des points expérimentaux choisis et du modèle postulé ; elle est définie par N lignes et p colonnes (N : le nombre de composition et p : le nombre de coefficients du modèle ; X' : la transposée de la matrice du modèle et $(X'X)^{-1}$: l'inverse du produit matriciel $X'X$ et x_A : la matrice du modèle aux coordonnées du point A.

L'évolution de ces deux critères en fonction du nombre de verre N (Figure 1) a permis de déterminer un bon compromis entre la qualité mathématique du modèle et le coût de l'étude pour $N = 15$. En effet, les valeurs du critère D-efficacité et de la variance moyenne de prédiction normalisée n'évoluent plus significativement à partir de $N = 15$, indiquant par conséquent, qu'il n'est pas pertinent d'augmenter le nombre de verres à élaborer.

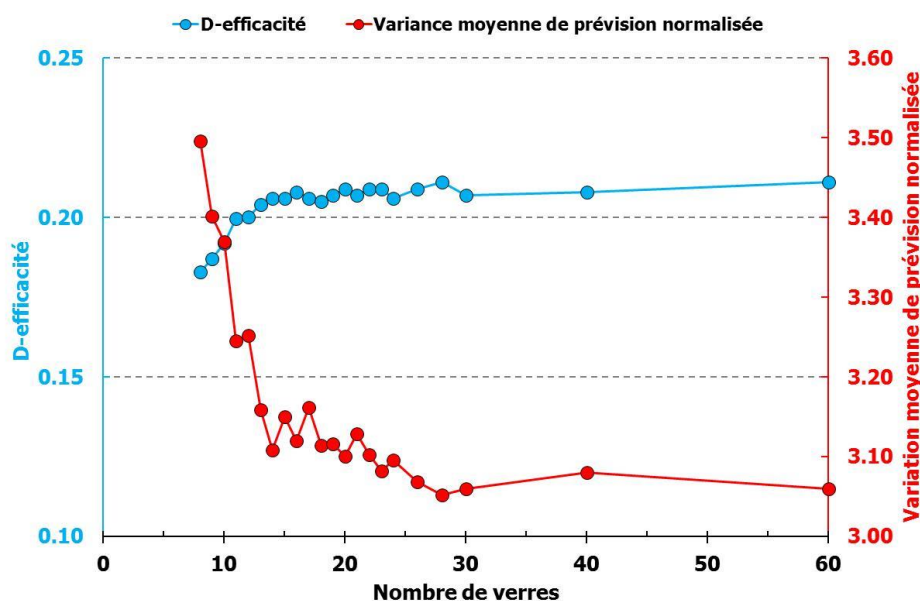


Figure 1 : Evolution de la D-efficacité et de la variance moyenne de prédiction normalisée en fonction du nombre de verres (N) constituant le plan d'expériences.

Par ailleurs, quatre plans d'expériences I-optimaux constitués chacun de 15 compositions ont été générés et comparés entre eux. Le plan d'expériences présentant les compositions qui nous

semblaient les plus pertinentes a été retenu. Les quinze compositions molaires de ces verres sont indiquées dans le Tableau 2 et sont représentées à la Figure 2.

Verres	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	CR2	CR3	CR4	CR5
Plex-1	42,0	23,3	4,0	0,0	20,0	2,7	8,0	62,0	0,00	0,25	21
Plex-2	42,0	14,9	5,0	2,1	20,0	8,0	8,0	62,0	0,30	0,43	39
Plex-3	55,0	14,0	4,0	0,0	13,1	5,9	8,0	68,1	0,00	0,43	41
Plex-4	48,7	14,0	4,0	1,7	20,0	8,0	3,6	68,7	0,30	0,41	10
Plex-5	55,0	21,0	7,1	0,0	12,0	2,0	2,9	67,0	0,00	0,43	10
Plex-6	42,0	17,4	12,0	0,0	18,6	2,0	8,0	60,6	0,00	0,43	39
Plex-7	42,0	19,6	12,0	0,0	20,0	3,1	3,3	62,0	0,00	0,43	10
Plex-8	47,9	14,0	9,9	3,0	20,0	2,0	3,2	67,9	0,23	0,43	10
Plex-9	55,0	23,0	4,0	0,0	12,0	2,0	4,0	67,0	0,00	0,33	10
Plex-10	55,0	14,0	5,5	2,4	13,1	2,0	8,0	68,1	0,30	0,43	41
Plex-11	42,0	30,0	4,2	1,8	12,0	2,0	8,0	54,0	0,30	0,40	36
Plex-12	42,0	30,0	6,0	2,6	14,1	2,0	3,3	56,1	0,30	0,43	10
Plex-13	49,0	16,3	4,0	0,7	20,0	2,0	8,0	69,0	0,15	0,25	22
Plex-14	42,0	26,8	4,0	0,0	15,9	8,0	3,3	57,9	0,00	0,43	10
Plex-15	46,8	19,7	6,0	1,0	16,8	3,8	5,8	63,6	0,14	0,39	22

Tableau 2 : Composition molaire des quinze verres constitutifs du plan d'expériences et valeurs des contraintes relationnelles associées.

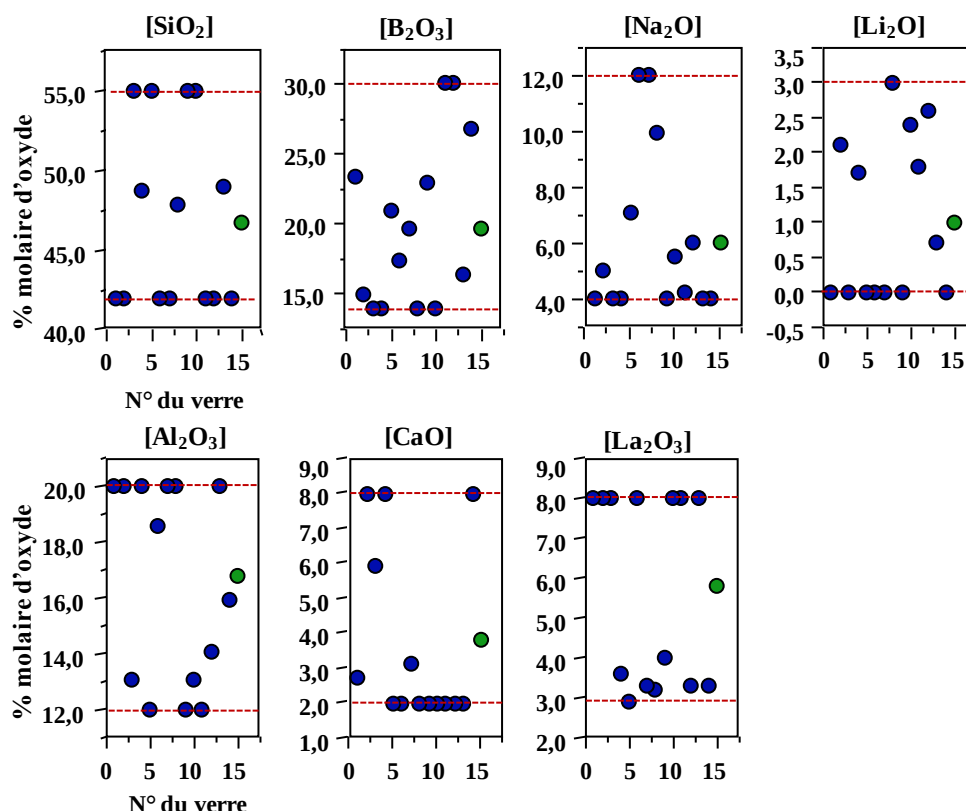


Figure 2 : Dispersion des compositions molaires des quinze verres du plan d'expériences. Le point en vert représente le centre du domaine (Plex-15). Les lignes en rouge indiquent les bornes minimales et maximales pour chaque oxyde.

L'analyse graphique de la Figure 2 indique que les compositions sont aussi bien situées à l'intérieur du domaine expérimental qu'à ses frontières (là où les teneurs des oxydes sont égales à leur valeur haute ou à leur valeur basse). Par ailleurs, la Figure 2 met également en évidence une répartition hétérogène de la teneur des constituants. En effet, contrairement à la teneur de l'oxyde de bore, celle de l'oxyde de lanthane est soit égale à sa valeur haute (8,0 % molaires), soit proche de sa valeur basse (2,9 % molaires), mais rarement égale à une valeur intermédiaire (à l'exception de la composition Plex-15 située au centre du domaine⁽⁶⁾). Cette répartition des compositions permettra d'acquérir des connaissances aussi bien aux frontières du domaine expérimental permettant *in fine* de déterminer les contours d'un nouveau domaine de composition, qu'au centre du domaine expérimental afin de déterminer une composition optimale.

c) ÉVALUATION DU PLAN D'EXPÉRIENCES

L'évaluation du plan d'expériences consiste également et avant toute expérimentation, à déterminer la valeur des termes diagonaux $h_{i,i}$ de la matrice H aussi appelés « leviers » (Equation 6). En effet, l'étude de ces termes diagonaux permet de décrire le « poids » de chaque expérience et donc de chaque composition sur le modèle mathématique. Dans le but de s'assurer que la qualité du plan d'expériences n'est pas altérée par une expérience qui aurait un « poids » excessivement plus important que les autres, il est communément admis que chaque valeur des $h_{i,i}$ ne doit pas excéder $2 \cdot p/N$ (avec $\sum_{i=1}^N h_{i,i} = p$)¹. Dans notre cas, tous les $h_{i,i}$ sont proches de leur valeur moyenne (0,47) et aucune de ces valeurs ne s'approche de la limite $2 \cdot p/N = 0,93$. Les valeurs des termes diagonaux étant semblables et toutes inférieures à 0,93 (Figure 3), le plan d'expériences défini précédemment (Tableau 2) est ainsi validé. Par ailleurs, en étant le centre du domaine, la composition Plex-15 est caractérisée par la plus faible valeur $h_{i,i}$.

$$H = (X)(X'X)^{-1}(X') \quad \text{Equation 6}$$

Avec $(X'X)^{-1}$: l'inverse du produit matriciel $X'X$.

⁽⁶⁾ Le centre du domaine est défini comme le barycentre du domaine expérimental, il dépend des contraintes individuels et relationnelles établies.

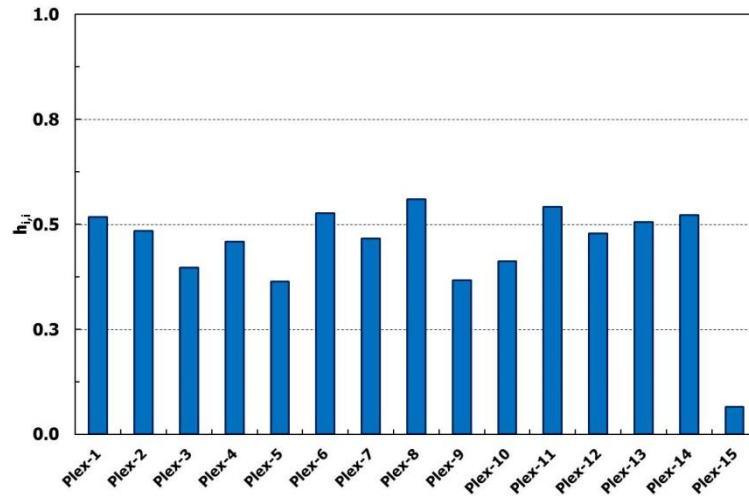


Figure 3 : Valeurs des termes diagonaux $h_{i,i}$ pour chaque composition de verre.

II.2.4. Analyse des résultats

a) DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DU MODÈLE

L'analyse mathématique des résultats consiste à déterminer les valeurs des p coefficients b_i du modèle (Equation 2). Ces coefficients, représentés par le vecteur (B) , sont estimés en résolvant l'équation matricielle (Equation 7). Le nombre d'inconnues étant supérieur au nombre d'équations, la résolution de l'Equation 7 ne peut être menée à bien que par régression, ici par la méthode des moindres carrés (visant à minimiser la Somme des Carrés des Ecart (notée SCE, Equation 10)).

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,j} & \cdots & x_{1,p} \\ \vdots & & & & \vdots \\ x_{i,1} & & \ddots & & x_{i,j} \\ \vdots & & & & \vdots \\ x_{N,1} & \cdots & x_{N,j} & \cdots & x_{N,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_p \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_i \\ \vdots \\ e_N \end{pmatrix} \quad \text{Equation 7}$$

Cette équation est aussi notée : $(Y) = (X)(B) + (E)$

Avec : (Y) : le vecteur de la réponse mesurée expérimentalement ; (X) : la matrice du modèle (N lignes et p colonnes) ; (B) : le vecteur des coefficients du polynôme de modélisation ; (E) : le vecteur des résidus.

Il est ainsi possible d'estimer les coefficients b_i du modèle en réécrivant l'Equation 7 et résolvant l'Equation 8:

$$(B) = (X'X)^{-1}(X')(Y) \quad \text{Equation 8}$$

Les écarts (notés aussi résidus) sont définis comme la différence entre les valeurs mesurées expérimentalement y et celles prévues par le modèle $\hat{y}$.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Equation 9}$$

$$SCE = \sum_{i=1}^N e_i^2 \quad \text{Equation 10}$$

b) ÉVALUATION ET VALIDATION DU MODÈLE

A partir des résultats expérimentaux et de ceux prédits par le modèle, il est possible d'évaluer le modèle en dissociant notamment :

- **Sa qualité descriptive**, qui est évaluée par la valeur de $R^2_{\text{ajusté}}$ (noté R^2_{aj} et calculé par l'Equation 11 ; $R^2_{\text{aj}} < 1,0$). Afin d'attester la qualité descriptive du modèle, il a été jugé pertinent d'avoir un modèle caractérisé par une valeur de R^2_{aj} supérieure à 0,90).

$$R^2_{aj} = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \right) * \left(\frac{N-1}{N-p} \right) \quad \text{Equation 11}$$

Avec y_i : les valeurs des réponses mesurées expérimentalement ; $\hat{y}_i$: les valeurs des réponses prévues par le modèle ; $\bar{y}_i$: la moyenne des valeurs des réponses mesurées expérimentalement.

- **Sa qualité prédictive**, qui est évaluée par la valeur de Q^2 (dit aussi « $R^2_{\text{prédicatif}}$ » ; calculé par l'Equation 12 et $Q^2 < 1,0$). Afin d'attester la qualité prédictive du modèle, il a été jugé pertinent d'avoir un modèle caractérisé par une valeur de Q^2 supérieure à 0,80).

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad \text{noté aussi : } Q^2 = 1 - \frac{\text{PRESS}}{\text{SCT}} \quad \text{Equation 12}$$

Avec $\hat{y}_{(i)}$: la valeur prédite par le modèle pour l'expérience i par le modèle construit à partir des $(N-1)$ autres expériences, PRESS : somme des résidus prédits au carré (*P*redicted *E*rro*r* *S*um of *S*quares) et SCT : Somme des Carrés des écarts Totaux. Le calcul de Q^2 revient à effectuer une « validation croisée ».

Dans le but de confirmer les résultats et les informations obtenues, six verres externes au plan d'expériences initial (Tableau 2) dits aussi « verres de validation » ont été élaborés et caractérisés. Il est important de souligner que ces verres, dont les compositions molaires sont indiquées au Tableau 3, n'ont pas servi à la construction des modèles empiriques mais uniquement à valider les modèles établis via la comparaison des valeurs expérimentales et prédites. L'application des modèles empiriques ainsi que l'analyse des effets de chaque oxyde sur une propriété ne pourront être menées qu'une fois ces modèles validés (faibles valeurs des résidus).

Verres	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	CR2	CR3	CR4	CR5
Plex-V1	55,0	14,0	7,9	0,0	13,1	2,0	8,0	68,1	0,00	0,43	41
Plex-V2	42,0	26,8	4,0	0,0	15,9	3,3	8,0	57,9	0,00	0,31	29
Plex-V3	42,0	27,0	4,0	0,0	13,1	5,9	8,0	55,1	0,00	0,43	39
Plex-V4	42,0	19,6	4,0	0,0	20,0	6,4	8,0	62,0	0,00	0,34	29
Plex-V5	42,0	23,3	8,8	0,0	15,2	2,7	8,0	57,2	0,00	0,43	39
Plex-opt	45,0	20,2	4,0	1,7	17,5	4,6	7,0	62,5	0,30	0,37	27

Tableau 3 : Composition molaire des verres de validation et valeurs des contraintes relationnelles associées. Il est à noter que l'ensemble de ces compositions respecte les contraintes initiales et relationnelles définies aux paragraphes I.2.1.

Notons de plus que le choix des compositions des verres de validation a été établi de manière à pouvoir adopter une démarche paramétrique complémentaire à celle du plan d'expériences. En effet, la définition des compositions Plex-V1 à Plex-V5 a été déterminée en appliquant à des verres issus du plan d'expériences initial (Tableau 2) une à deux substitutions molaires d'oxydes. Il sera par conséquent possible d'étudier l'effet sur les propriétés physico-chimiques et notamment sur l'homogénéité des verres CP et RLT d'une substitution partielle de :

- **CaO par Na₂O** (en comparant les verres Plex-3 et Plex-V1)
- **Li₂O par Na₂O** (en comparant les verres Plex-10 et Plex-V1)
- **CaO par La₂O₃** (en comparant les verres Plex-14 et Plex-V2)
- **Na₂O par CaO et La₂O₃** (en comparant les verres Plex-7 et Plex-V4)
- **SiO₂ par B₂O₃** (en comparant les verres Plex-3 et Plex-V3)
- **Effet du Rp** (en comparant les verres Plex-1 et Plex-V5)

La composition du verre Plex-opt a quant à elle été déterminée en cherchant à optimiser la formulation des verres peralumineux via les modèles empiriques (le choix de cette composition sera détaillée au chapitre 4).

c) DÉTERMINATION DES EFFETS DES OXYDES SUR LA RÉPONSE ÉTUDIÉE

L'analyse du modèle mathématique permet également de déterminer l'effet de chacun des oxydes sur une propriété donnée. En effet, à partir des coefficients du modèle (b_i), il est possible de prédire, pour une composition donnée (généralement définie comme le centre du domaine), la variation numérique θ d'une propriété lors d'une variation δ d'un constituant. Par conséquent, le rapport θ / δ permet (dans le cas d'un modèle linéaire), d'une part de déterminer si un oxyde a un effet positif ou négatif sur une propriété et d'autre part, de classer chacun de ces oxydes selon leur importance. Les rapports θ / δ sont généralement représentés via les graphiques nommés « trace de la surface de réponse ». Ces graphiques ont été réalisés en privilégiant les directions de Cox à celles de Piepel afin de pouvoir visualiser l'effet des constituants réels et non celui des pseudo-constituants⁹. Ces résultats seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

Remarque : Les traces de la surface de réponse obtenues par les directions de Piepel ont également été réalisées et indiquent des résultats proches.

II.3. BILAN SUR LA MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

Dans le but de mieux comprendre les relations entre la composition et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux, une méthodologie par plan d'expériences a été adoptée (plan I-optimal). Le domaine expérimental étudié est un système simplifié à sept oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) et défini par des contraintes individuelles et relationnelles qui sont basées sur des données de la littérature. Les 21 verres de l'étude ont été élaborés en four à moufle sans agitation à 1350°C en deux fusions successives, selon le protocole décrit en Annexe 2. Ils ont tous été caractérisés en termes de :

- **Température de transition vitreuse et température de cristallisation**, via une analyse enthalpique différentielle (*Differential Scanning Calorimetry* (DSC)), dont le protocole expérimental est décrit en Annexe 2 (les températures de fusion n'ont pas pu être précisément déterminées).
- **Viscosité**, via un rhéomètre à contrainte imposée (Rheometrics Scientific SR5000) et dont le protocole expérimental est décrit en Annexe 2.
- **Microstructure**, en distinguant notamment les verres coulés sur plaque (CP) permettant de s'approcher de l'état de la fonte à la température d'élaboration ($T = 1350^\circ\text{C}$) des verres refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (RLT) simulant quant à eux, le refroidissement des verres à cœur de conteneur. Ces échantillons ont été analysés par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie Electronique en Transmission (MET), ainsi que par microsonde électronique et Microscopie électronique en Transmission à Balayage (*Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM)) en cas de séparation de phases et/ou de cristallisation.

La suite de ce chapitre est scindée en trois parties : étude de la température de transition vitreuse ; propriétés rhéologiques et étude de la microstructure des verres peralumineux simplifiés. Chacune de ces parties présente dans un premier temps les résultats expérimentaux puis dans un second temps, la mise en place de modèles empiriques ainsi que leurs interprétations.

III. ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS

La stabilité thermique des 21 échantillons de verre du plan d'expériences a été étudiée par *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Les mesures DSC ont permis non seulement de déterminer les valeurs des températures de transition vitreuse, mais également de mettre en évidence la présence de pics exothermiques, témoignant des phénomènes de cristallisation pouvant survenir au cours du refroidissement. Un modèle empirique permettant de relier la composition à la température de transition vitreuse a été établi par plan d'expériences.

III.1. CARACTÉRISATION DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS

L'ensemble des températures de transition vitreuse (T_g) et des températures de cristallisation (T_c) est indiqué dans le Tableau 4. Les thermogrammes des verres Plex-10, Plex-11 et Plex-15 indiquant T_g et T_c sont représentés en tant qu'exemple sur la Figure 4.

Verres	T_g (°C)	$\widehat{T_g}$ (°C)	T_c (°C)
Plex-1	687	686	-
Plex-2	663	661	936 + 1055
Plex-3	701	701	985
Plex-4	676	680	-
Plex-5	614	615	1008
Plex-6	-	-	885 + 1050
Plex-7	626	627	-
Plex-8	626	621	-
Plex-9	650	645	-
Plex-10	-	-	946
Plex-11	-	-	900
Plex-12	571	571	-
Plex-13	699	700	-
Plex-14	642	638	-
Plex-15	646	651	-
Plex-V1	-	-	946
Plex-V2	663	668	991
Plex-V3	660	658	890
Plex-V4	689	690	-
Plex-V5	-	-	886
Plex-opt	656	660	-

Tableau 4 : Valeurs de T_g et T_c déterminées par DSC (erreur expérimentale $\pm 2^\circ\text{C}$). $\widehat{T_g}$ correspond aux valeurs de T_g prévues par le modèle empirique détaillé au paragraphe III.2. Les verres notés en vert correspondent aux verres avec une T_g supérieure à celle du verre R7T7 ($T_{g(R7T7)} = 515^\circ\text{C}$).

Les mesures DSC révèlent d'une part que tous les verres peralumineux ont une température de transition vitreuse élevée ($T_g \geq 571^\circ\text{C}$) et d'autre part, la présence de un à deux pics exothermiques pour 10 verres. Ces pics exothermiques, témoignant des phénomènes de cristallisation intervenant lors de la chauffe ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), sont caractérisés par une température de cristallisation T_c . Dans le but de mieux appréhender les phases cristallines susceptibles de se former au cours du refroidissement, des traitements thermiques de 24 heures ont été

réalisés aux températures de cristallisation correspondantes. Les caractérisations microstructurales des échantillons traités thermiquement seront détaillées au paragraphe V.4.

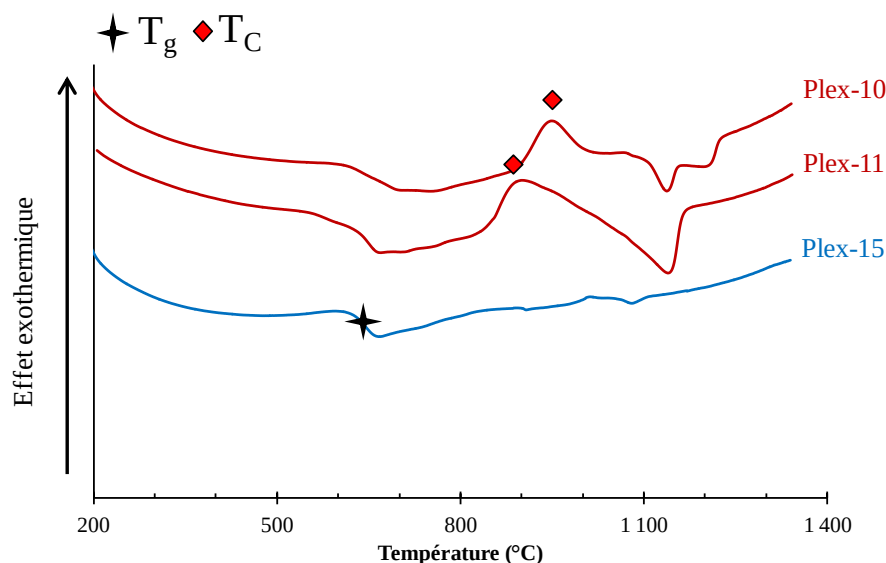


Figure 4 : Thermogrammes des verres Plex-10 ; Plex-11 et Plex-15 indiquant les températures de transition vitreuse (T_g) et les températures de cristallisation (T_c).

Remarque : Par précaution, les températures de transition vitreuse des échantillons présentant des hétérogénéités après trempe (séparation de phases) n'ont pas été déterminées. En effet, la composition de la matrice résiduelle étant modifiée par la formation d'hétérogénéités, il ne serait pas pertinent d'associer la valeur de T_g mesurée à la composition de référence. L'étude des verres présentant des hétérogénéités après trempe sera détaillée au paragraphe V.1.

Une représentation graphique des températures de transition vitreuse des 16 verres appropriés du plan d'expériences ainsi que des autres matrices envisagées pour le conditionnement des solutions de déchets issues du combustible « UOX3 » telles que les matrices peralcalines (Verre HTI-22,5%, et Verre AS) et peralumineuses (B20C-22,5-TR16,4 et B14C-22,5-TR16,4) est proposée à la Figure 5.

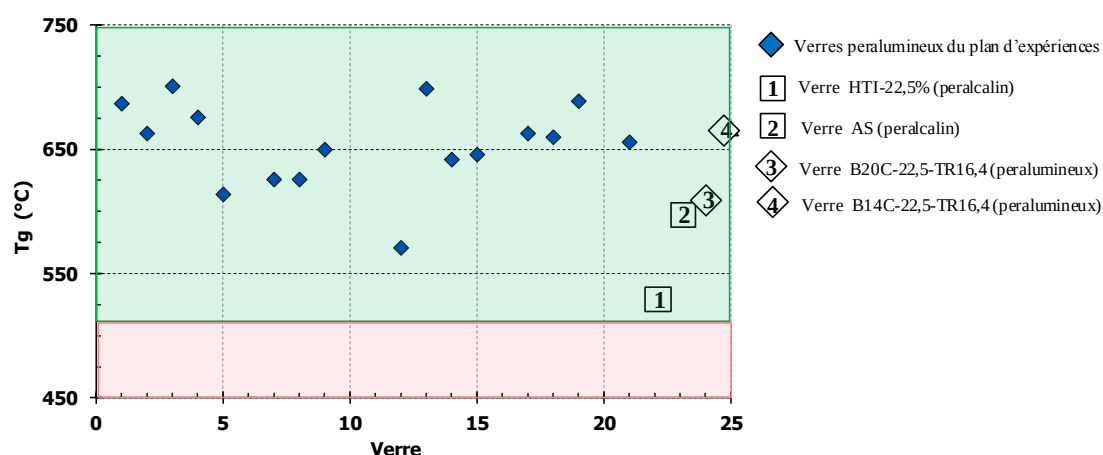


Figure 5 : Représentation des températures de transition vitreuse pour les 16 verres du plan d'expériences ainsi que pour d'autres matrices de conditionnement d'intérêt (Verre HTI 22,5% ; Verre AS¹⁰, Verre B20C-22,5-TR16,4 et B14C-22,5-TR16,4)³. L'encadré vert indique les valeurs de T_g supérieures à celle du verre R7T7 (515°C).

Le Figure 5 indique que tous les verres peralumineux présentent une température de transition vitreuse comprise entre 571 et 701°C. Les températures de transition vitreuse des 21 verres peralumineux du plan d'expériences sont d'une part, supérieures d'environ 50 à 100°C à celles des verres peralcalins (HTI-22,5% et Verre AS) et d'autre part, égales voire supérieures à celle de la composition peralumineuse optimisée B20C-22,5-TR16,4 obtenue lors des travaux de thèse d'E. Gasnier³. Dans l'optique d'une augmentation de la thermique des colis de verre, les verres peralumineux semblent présenter une marge tout à fait confortable pour leur prédire une excellente stabilité thermique sur le long terme.

III.2. DÉTERMINATION DU MODÈLE EMPIRIQUE CONCERNANT LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

Dans le but de déterminer le modèle le plus descriptif et prédictif possible, un terme d'interaction entre Al_2O_3 et La_2O_3 a été ajouté. Cette interaction entre les ions aluminium et les ions terres rares est d'autant plus justifiée qu'elle a déjà été mise en évidence par spectroscopie RMN³, les ions terres rares jouant en partie un rôle de compensateur de charges des entités AlO_4^- . Les coefficients du modèle permettant de relier la composition d'un verre à sa température de transition vitreuse ont été déterminés par la méthode des moindres carrés et leurs valeurs sont indiquées au Tableau 5.

Remarque 1: Sans l'ajout de l'interaction entre Al_2O_3 et La_2O_3 les valeurs de R^2_{aj} et Q^2 sont respectivement égales 0,933 et 0,822 contre 0,978 et 0,896 avec l'interaction.

Remarque 2: La faible proportion d'entités BO_4^- compensées par les ions rares pourrait expliquer l'absence d'interaction entre B_2O_3 et La_2O_3 .

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ * La ₂ O ₃
Coefficient (°C.mol ⁻¹)	612	278	-280	-931	1588	394	2713	-10616
Incertitude (°C.mol ⁻¹)	17	29	92	156	61	77	99	28

Tableau 5 : Coefficients du modèle avec les incertitudes associées.

Il est alors possible, via l'Equation 13, de déterminer la température de transition vitreuse pour toute composition appartenant au domaine expérimental.

$$\widehat{T_g} = 612 * [SiO_2] + 278 * [B_2O_3] - 280 * [Na_2O] - 931 * [Li_2O] + 1588 * [Al_2O_3] + 394 * [CaO] + 2713 * [La_2O_3] - 10616 * ([Al_2O_3] * [La_2O_3]) \quad \text{Equation 13}$$

Avec $\widehat{T_g}$: la valeur de T_g prévue par le modèle (°C).

Les valeurs de T_g ont été calculées pour les quinze verres ayant servi à la construction du modèle ainsi que pour les six verres de validation (Tableau 4). Ces valeurs ont été comparées avec celles mesurées expérimentalement par DSC (Figure 6).

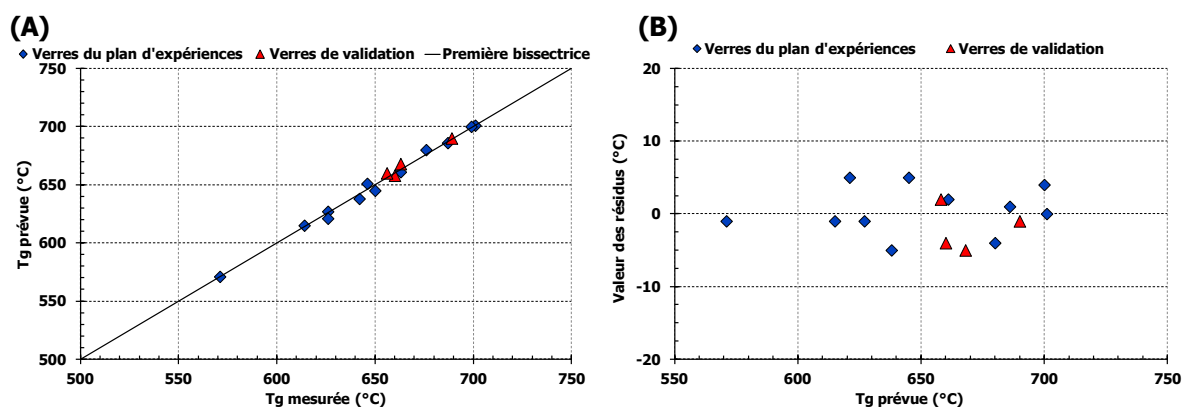


Figure 6 : Température de transition vitreuse prédite par le modèle en fonction de la température de transition vitreuse mesurée expérimentalement. (B) Représentation graphique des résidus.

Les écarts entre les valeurs prédites par le modèle et celles mesurées expérimentalement sont faibles (inférieurs à 5°C) (Figure 6 (B)) et proches de l'incertitude expérimentale ($\pm 2^\circ\text{C}$). La qualité descriptive et prédictive du modèle est respectivement confirmée par les valeurs de R^2_{aj} (0,978) et Q^2 (0,896). Les coefficients du modèle, associés à de faibles incertitudes (Tableau 5), permettent de déterminer d'estimer avec pertinence l'effet de chaque oxyde sur T_g .

III.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

III.3.1. Relation composition - T_g

Afin de mettre en évidence l'effet des différents oxydes sur la température de transition vitreuse, la « trace de la surface de réponse » a été déterminée (Figure 7). Cette représentation, établie grâce à l'équation du modèle (Equation 13), permet d'identifier quels sont les oxydes qui ont pour conséquence d'augmenter ou d'abaisser T_g : plus la pente est importante, plus l'effet de l'oxyde sur T_g est important (Tableau 6).

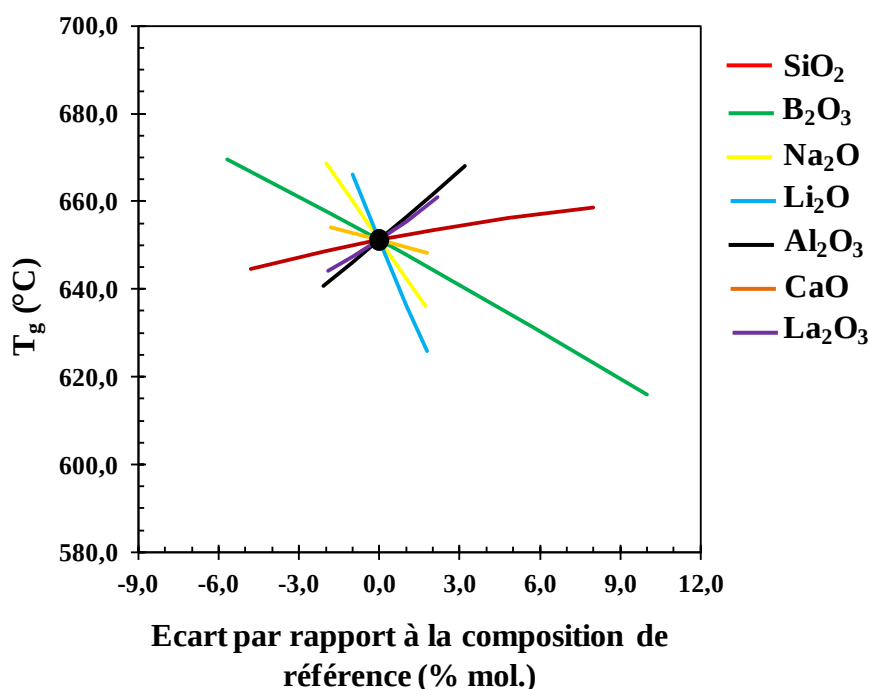


Figure 7 : Trace de la surface de réponse pour la température de transition vitreuse. Le centre du domaine expérimental (Plex-15) a été choisi comme la composition de référence.

Remarque : En raison de l'interaction entre Al_2O_3 et La_2O_3 , les courbes représentatives de chaque oxyde à la Figure 7 ne sont pas totalement linéaires. L'effet de chaque oxyde sur la T_g (pente) a alors été mesuré en déterminant la tangente au centre du domaine (variation de 1% molaire).

Par ailleurs, les teneurs de chaque constituant étant définies par des contraintes individuelles et relationnelles (paragraphe II.2.1), chaque oxyde possède une gamme de variation qui lui est propre. Ces gammes de variations sont indiquées au Tableau 6 et représentées sur la Figure 7 par la longueur des traits : plus ceux-ci sont longs, plus il est possible d'ajouter un oxyde à la composition de référence (centre du domaine).

Oxyde	Gamme de variation (% molaire)	Pente ($^{\circ}\text{C.mol}^{-1}$)
SiO ₂	[-4,8 – 8,0]	+ 1,2
B ₂ O ₃	[-5,7 – 10,0]	- 3,4
Na ₂ O	[-2,0 – 1,7]	- 8,4
Li ₂ O	[-1,0 – 1,7]	- 14,9
Al ₂ O ₃	[-2,1 – 3,2]	+ 5,2
CaO	[-1,8 – 1,8]	- 1,6
La ₂ O ₃	[-1,9 – 2,2]	+ 4,2

Tableau 6 : Effet de la composition sur la température de transition vitreuse. La gamme de variation de chaque constituant par rapport à la composition de référence (Plex-15) est également indiquée. Les oxydes augmentant T_g sont notés en rouge et ceux diminuant T_g sont notés en vert.

La Figure 7 et le Tableau 6 indiquent que :

- **L'ajout d'oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux** a pour conséquence d'abaisser T_g . Cet effet, comparable à celui observé dans les verres peralcalins, confirme le fait que ces éléments, même s'ils sont fortement impliqués dans la compensation de charge des entités AlO_4^- et BO_4^- , gardent, si faible soit-il, un rôle de modificateur de réseau. Ils sont alors responsables d'une dépolymérisation du réseau vitreux par rupture des liaisons Si – O et d'une baisse de T_g .
- **L'oxyde de lithium** a, par rapport à l'oxyde de sodium, un effet plus marqué sur la température de transition vitreuse. Ce constat, déjà mis en évidence dans le domaine peralcalin¹¹, serait selon certains auteurs dû au fait que la cohésion du réseau vitreux est abaissée lorsque le rayon ionique de l'alcalin diminue (déplacement de l'équilibre des entités SiO_4 vers la droite : $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$)¹². Par ailleurs, l'analyse du modèle mathématique met évidence aucun couplage entre Na_2O et Li_2O (absence d'un terme d'interaction). Ceci témoigne donc que contrairement aux verres peralcalins, où une évolution non linéaire¹³ de T_g est observée lors d'une substitution de Na^+ par K^+ , aucun effet alcalin mixte (entre les ions Li^+ et Na^+) n'est observé pour les verres peralumineux. Deux raisons pourraient expliquer cette différence :
 - La teneur en alcalins dans le domaine étudié serait trop faible pour qu'un éventuel effet alcalin mixte soit significatif et détectable ($[\text{Alcalins}] \leq 13,1$ % molaires).
 - La différence du rôle structural des alcalins entre le domaine peralcalin (rôle de compensateur et de modificateur) et le domaine peralumineux (principalement un rôle de compensateur) pourrait également en être la cause.
- **La substitution de Na_2O par CaO** a, comme dans le domaine peralcalin, pour conséquence d'augmenter T_g . En effet, la pente associée à CaO étant moins pentue que celle associée à Na_2O (-1,6 contre -8,4 $^{\circ}\text{C/mol}$), la substitution d'une mole de Na_2O par

CaO conduira à une hausse de T_g (passant de 651 à 658°C). Cette hausse de la température de transition vitreuse serait due à une force de champ des cations Ca^{2+} plus élevée que celles des cations Na^+ (0,19 Å⁻² pour Na^+ contre 0,33 pour Ca^{2+}).

Remarque : les forces de champ des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} sont respectivement égales à 0,19 ; 0,23 ; 0,33 et 0,47 Å⁻² (selon les valeurs de rayons ioniques déterminées par Dietzel¹⁴).

- **L'ajout d'oxyde de bore** et plus particulièrement la substitution de SiO_2 par B_2O_3 a pour effet d'abaisser T_g . En effet, les pentes associées à SiO_2 et B_2O_3 étant respectivement égales à 1,2 et -3,4°C/mol, la substitution d'une mole de SiO_2 par B_2O_3 aura pour effet d'abaisser T_g (passant de 651 à 647°C). Cette baisse ne peut pas être qualifiée de totalement linéaire en raison l'interaction entre Al_2O_3 et La_2O_3 qui a pour effet d'infléchir les courbes (Figure 7). Toutefois, cette non-linéarité est bien plus faible que celle observée dans les verres peralcalins où deux phénomènes antagonistes sont présents lors d'une telle substitution : une hausse du taux de polymérisation du réseau vitreux qui tend à faire augmenter T_g et l'affaiblissement des liaisons Si-O-B par rapport aux liaisons Si-O-Si qui tend à faire diminuer T_g (phénomènes détaillés au chapitre 2). Le fait qu'aucune repolymérisation du réseau vitreux ne soit observée lorsque la teneur en bore augmente dans les verres peralumineux³ suggère que sur ces deux phénomènes antagonistes, seul l'affaiblissement des liaisons Si-O-B par rapport aux liaisons Si-O-Si serait pertinent dans les verres peralumineux, ce qui mènerait à une baisse quasi-linéaire de T_g .
- **L'incorporation d'oxyde d'aluminium** à la composition de référence a pour effet d'augmenter sa T_g . En augmentant la teneur en Al_2O_3 , les oxydes de types Na_2O , Li_2O et CaO sont davantage dans l'environnement de l'aluminium pour compenser les entités AlO_4^- et par conséquent, moins disponibles pour dépolymériser le réseau vitreux, d'où un réseau plus contraint et une hausse de la T_g .
- **L'ajout d'oxyde de lanthane** a pour conséquence d'augmenter la T_g des verres peralumineux, à raison de 4,2°C par mole d'oxyde ajoutée. Cet effet est comparable à celui observé pour les verres du domaine peralcalin, où un ajout de 4,0 % molaires de Nd_2O_3 au verre AS (présenté au chapitre 1) a pour conséquence d'augmenter T_g de 20°C (soit une augmentation de 5,0°C par mole de Nd_2O_3 ajoutée)¹⁰. En ayant une force de champ élevée (0,47 Å⁻²) les ions terres rares contraindraient le réseau, les unités structurales associées à ces ions nécessiteraient un apport d'énergie plus important pour être mis en mouvement, menant à une augmentation de T_g malgré le caractère modificateur de ces ions.

III.3.2. Bilan sur la T_g des verres peralumineux

Les mesures calorimétriques par DSC ont permis de déterminer les températures de transition vitreuse des verres peralumineux. Ces valeurs de T_g ont ensuite été reliées à la composition via un modèle empirique. La relation ainsi établie a non seulement permis de

mettre en évidence que la T_g des verres peralumineux est toujours supérieure à celle du verre R7T7 ($T_{g(\text{verres peralumineux})} \geq 571^\circ\text{C}$), ce qui laisse entrevoir une marge tout à fait confortable en vue d'une augmentation de la thermique du colis de verre (augmentation de la teneur en actinides mineurs), mais a également permis de déterminer quels sont les oxydes qui affectent le plus T_g (Figure 8).

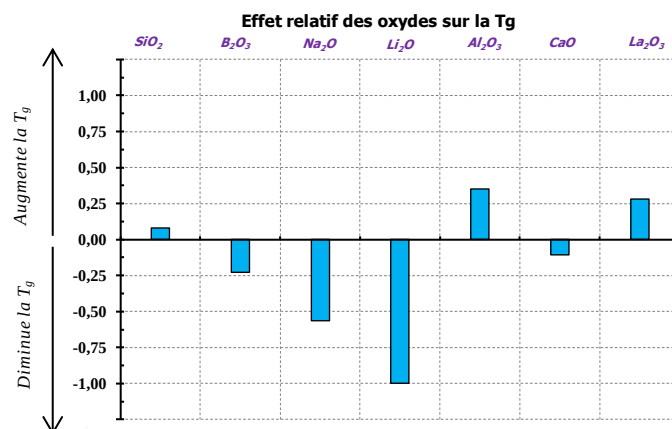


Figure 8 : Effet de la composition chimique sur la température de transition vitreuse des verres peralumineux. L'effet le plus important (celui de Li_2O) a été fixé à une valeur absolue de 1,00 et ceux des autres oxydes ont été normalisés en fonction de cette valeur.

La température de transition vitreuse augmente avec l'ajout de terres rares, d'alumine et de silice, tandis qu'elle diminue avec l'incorporation de bore, d'alcalins et d'alcalino-terreux. Par ailleurs, les écarts constatés entre les différents oxydes, et notamment entre les différents oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, nous amène à nous interroger sur l'organisation structurale des matrices peralumineuses. Il sera tout particulièrement recherché de mieux comprendre le rôle structural des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} , via la spectroscopie RMN (Chapitre 4).

Les caractérisations par DSC ont également permis de déterminer pour certaines compositions des températures de cristallisation T_C . Les caractérisations microstructurales (DRX – MEB) des verres traités thermiquement à T_C seront détaillées au paragraphe V.4.

IV. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS

Les propriétés rhéologiques des 21 verres du plan d'expériences ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Rheometrics Scientific SR5000). L'ensemble de ces données rhéologiques a permis d'une part, de différencier les verres présentant un comportement newtonien de ceux présentant un comportement non newtonien et d'autre part, d'établir deux modèles empiriques permettant de relier la viscosité de la fonte à la température et à la composition du verre.

IV.1. MESURE DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

IV.1.1. Cas des verres newtoniens

En l'absence d'hétérogénéités telles que les platinoïdes et les cristaux, le comportement rhéologique de la fonte verrière est assimilé à celui d'un fluide newtonien. Pour une température donnée, la viscosité de la fonte η (en Pa.s)⁽⁷⁾ est alors décrite par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement T (en Pa) et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ (en s⁻¹) (Equation 14). L'évolution de la viscosité en fonction de la température peut être décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman¹⁵, dite aussi « équation VFT » (Equation 15). Cette équation permet à partir des relevés expérimentaux de déterminer la viscosité d'un verre pour des températures comprises entre 1100°C et 1400°C (mesure de viscosité effectuée sur cette gamme de variation).

$$T = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Equation 14}$$

$$\text{Log}_{10}(\eta) = A + \frac{B}{(T - T_0)} \quad \text{Equation 15}$$

Avec : A, B et T_0 : des constantes indépendantes de la température (T_0 est exprimée en Kelvin).

Sur l'ensemble des verres du plan d'expériences, 15 présentent un comportement newtonien (Tableau 7). A titre d'exemple, la viscosité du verre Plex-15, fonction du gradient de vitesse (Figure 9 (A)) et de la température (Figure 9 (B)), est présentée ci-après.

⁽⁷⁾ Pour rappel : 1 dPa.s = 10 Poises.

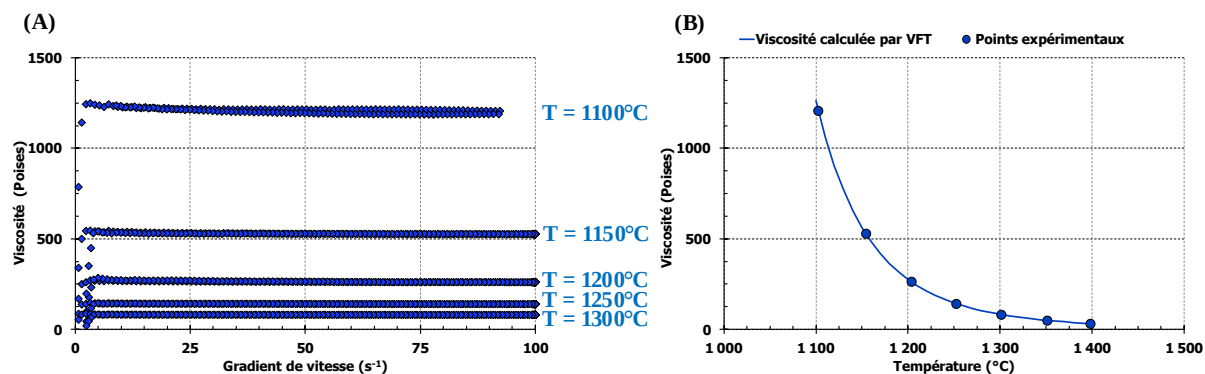


Figure 9 : (A) Evolution de la viscosité du verre Plex-15 en fonction du gradient de vitesse et de la température (cas d'un fluide newtonien). (B) Evolution de la viscosité du verre Plex-15 en fonction de la température (via l'équation VFT, avec pour le verre Plex-15 : $A = -2,436$; $B = 4083$ et $T_0 = 362$ K).

IV.1.2. Cas des verres présentant un comportement non-newtoniens

Dès lors que des hétérogénéités se forment au sein du bain de verre, le comportement rhéologique du verre est susceptible d'être modifié¹⁶. Ainsi pour les verres présentant des phénomènes de séparation de phases et de cristallisation au cours de leur refroidissement (caractérisations microstructurales présentées au paragraphe V.1), une évolution du comportement rhéologique est attendue en deçà d'une certaine température (notée T_N). Sur l'ensemble des 21 verres du plan d'expériences, 6 verres présentent un comportement non-newtonien pour $T \leq T_N$. A titre d'exemple, le comportement rhéologique du verre Plex-10 est détaillé ci-dessous.

- **Lorsque la température de la fonte est supérieure à T_N ($T_N = 1140^\circ\text{C}$),** le verre présente un comportement newtonien, laissant supposer l'absence de cristaux dans la fonte pour ces valeurs de température. L'évolution de la viscosité en fonction de la température peut alors être déterminée par l'équation VFT (Figure 10 (B)).
- **Lorsque la température est inférieure ou égale à T_N ,** l'équation 14 n'est plus vérifiée, le fluide est alors dit « non-newtonien ». La viscosité de la fonte, dépendant alors d'autres paramètres tels que le gradient de vitesse et le temps (Figure 10 (A)), ne peut plus être calculée par l'équation VFT. La température T_N serait alors définie comme la température où commence des phénomènes de cristallisation¹⁶. Dans nos verres et dans ces zones de température, la formation de phases cristallines de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ peut être observée. En outre, la valeur de T_N (Tableau 7) est très proche de la température de cristallisation de la phase $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ déterminée par E. Gasnier³ pour des compositions semblables ($T_{\text{cristallisation}} = 1150^\circ\text{C}$).

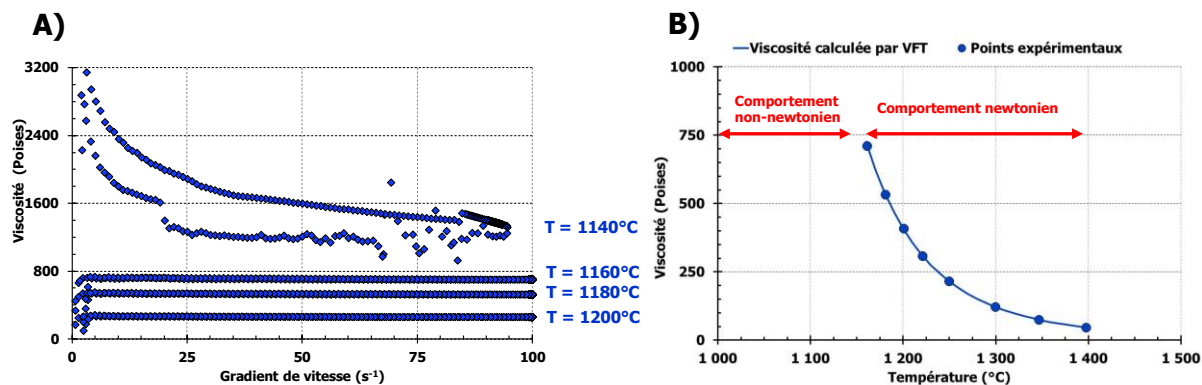


Figure 10 : Evolution de la viscosité du verre Plex-10 en fonction du gradient de vitesse et pour différentes températures (A) et en fonction de la température (pour $T \geq T_N$) (B).

Remarque 1: Pour les verres présentant un changement du comportement rhéologique, seules les données rhéologiques acquises pour des températures supérieures à « T_N » ont été utilisées pour déterminer les paramètres A, B et T_0 .

Remarque 2: Dans le but de mieux comprendre les phénomènes de séparation de phases et de cristallisation pouvant intervenir lors du refroidissement du verre, des traitements thermiques de 24 heures ont été réalisés à $T = T_N$. Les échantillons ont ensuite été analysés par DRX et MEB (Paragraphe V.4).

IV.1.3. Bilan sur la viscosité à 1300°C des verres peralumineux simplifiés

L'ensemble de données de rhéologie est synthétisé Tableau 7. Le tableau distingue notamment les paramètres VFT (A, B, T_0) ayant permis de calculer la viscosité à 1300°C et 1250°C ainsi que le comportement rhéologique du verre.

Verres	A	B	T_0 (K)	Viscosité mesurée (1300 °C) (Poises)	Viscosité mesurée (1250 °C) (Poises)	Viscosité calculée à 1300 °C - Modèle $\eta(x,T)$ (Poises)	Viscosité calculée à 1300 °C - Modèle isotherme (Poises)	Comportement rhéologique
Plex-1	-2.436	3430	471	50	92	50	51	Newtonien
Plex-2	-2.228	3135	478	38	68	35	33	Newtonien
Plex-3	-2.076	3430	483	133	249	131	146	Newtonien
Plex-4	-2.463	4112	425	173	334	174	176	Newtonien
Plex-5	-2.427	5446	219	407	711	382	379	Newtonien
Plex-6	-2.5	3840	379	47	80	47	46	Non-newtonien ($T_N \leq 1133^\circ\text{C}$)
Plex-7	-2.588	4620	300	108	189	105	111	Newtonien
Plex-8	-2.763	5248	258	187	334	182	186	Newtonien
Plex-9	-2.206	4516	344	330	600	315	316	Newtonien
Plex-10	-2.138	3795	401	125	215	123	132	Non-newtonien ($T_N \leq 1142^\circ\text{C}$)
Plex-11	-2.026	3122	390	25	40	25	24	Non-newtonien ($T_N \leq 1020^\circ\text{C}$)
Plex-12	-2.36	4398	230	56	89	55	58	Newtonien
Plex-13	-2.388	3672	480	124	242	123	121	Newtonien
Plex-14	-2.33	3721	398	67	117	71	68	Newtonien
Plex-15	-2.436	4083	362	83	146	96	94	Newtonien
Plex-V1	-2.29	4047	403	165	307	165	169	Non-newtonien ($T_N \leq 1170^\circ\text{C}$)
Plex-V2	-2.155	3129	461	38	65	36	37	Newtonien
Plex-V3	-2.232	3195	426	27	44	29	27	Non-newtonien ($T_N \leq 1030^\circ\text{C}$)
Plex-V4	-2.365	3302	488	50	93	47	44	Newtonien
Plex-V5	-2.282	3459	388	32	54	36	35	Non-newtonien ($T_N \leq 1110^\circ\text{C}$)
Plex-opt	-2.224	3422	437	55	97	59	58	Newtonien

Tableau 7 : Bilan des données rhéologiques des 21 verres du plan d'expériences. Avec A, B et T_0 les paramètres VFT dans la gamme de 1100 – 1400°C, et T_N la température à partir de laquelle le verre présente un comportement non-newtonien. Les compositions indiquées en vert sont celles des verres avec une viscosité inférieure à 100 Poises à 1300°C et celles indiquées en rouge correspondent aux verres présentant une viscosité supérieure à 100 Poises à 1300°C. Les viscosités à 1300°C calculées par les deux modèles sont également indiquées (détails des modèles au paragraphe IV.2)

Les viscosités à 1300°C des 21 verres du plan d'expériences ainsi que des autres matrices envisagées pour le conditionnement des solutions de PFA issues du combustible « UOX3 » sont représentées à la Figure 11.

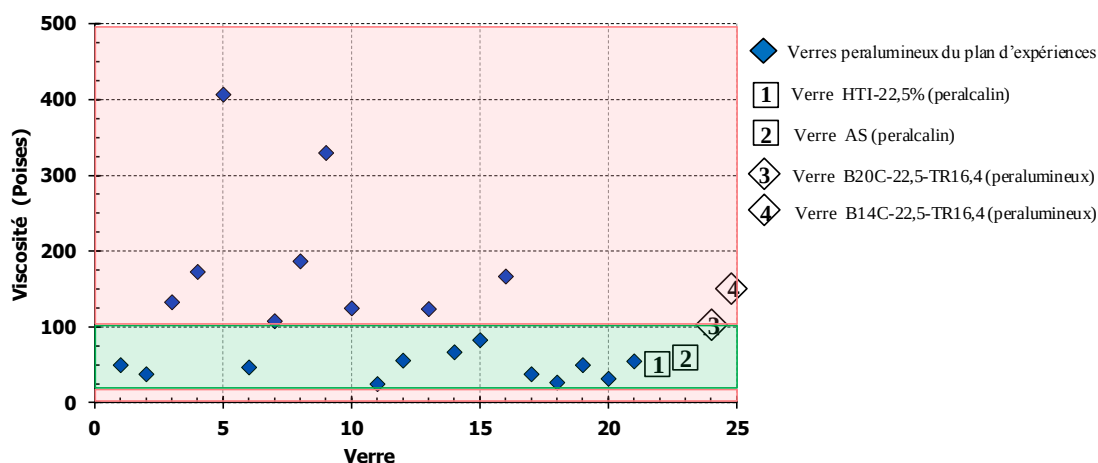


Figure 11 : Représentation des viscosités (T = 1300°C) pour les 21 verres du plan d'expériences ainsi que pour d'autres matrices de conditionnement (Verre HTI 22,5% (T = 1200°C) ; Verre AS¹⁰, Verre B20C-22,5-TR16,4 et B14C-22,5-16,4³). L'encadré vert indique les valeurs de viscosité en accord avec le procédé de vitrification ($20 \leq \eta \leq 100$ Poises à 1300°C) tandis que l'encadré rouge indique les valeurs de viscosité en désaccord avec ce dernier.

Le Tableau 7 et la Figure 11 montrent qu'il est envisageable de formuler des verres peralumineux fluides à 1300°C et même à 1250°C. Ce résultat est important à souligner et représente une réelle avancée, levant ainsi le verrou technologique de leur élaboration en creuset froid imposé par le côté réfractaire de ces compositions.

IV.2. DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES DE VISCOSITÉ

L'ensemble des 21 mesures rhéologiques a permis d'établir deux modèles empiriques complémentaires :

- **Le premier modèle, dit « modèle $\eta(x,T)$ », permet de décrire, pour toute composition à l'intérieur du domaine modélisé, l'évolution de la viscosité de la fonte en fonction de la température.**
- **Le second modèle, dit « modèle isotherme $\eta_{1300^\circ\text{C}}(x)$ », plus simple à utiliser que le modèle $\eta(x,T)$, a quant à lui pour but de relier la composition de la matrice à sa viscosité à 1300°C et de déterminer les effets de chaque oxyde sur la viscosité.**

IV.2.1. Modèle en fonction de la composition et de la température : modèle $\eta(x,T)$

Dans le but d'estimer la viscosité des verres peralumineux à partir de leur composition et de la température ($1100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$), l'équation VFT a été étudiée en faisant l'hypothèse que tous les coefficients (A , B , T_0) dépendent de la composition chimique :

$$\text{Log}(\eta)_{10} = \sum_{i=1}^q a_i * [X_i] + \frac{\sum_{i=1}^q b_i * [X_i]}{(T - \sum_{i=1}^q T_{0i} * [X_i])} \quad \text{Equation 16}$$

Avec a_i , b_i et T_{0i} : les coefficients du modèle et X_i : le pourcentage molaire du constituant i .

L'équation 16 est une relation non linéaire, les valeurs des coefficients a_i , b_i et T_{0i} ont été déterminées de façon à minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. La régression a été réalisée à l'aide du logiciel JMP 11 en ne retenant que les coefficients dont leur valeur était supérieure à leur incertitude, soit 19 coefficients. Les valeurs des 19 coefficients a_i , b_i et T_{0i} sont indiquées dans le Tableau 8.

Coefficient	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃
a_i	2,2	-6,7	-3,5	-1,2	-6,6	-2,5	-9,9
Incertitude	0,1	0,7	1,6	2,0	0,7	0,4	0,7
b_i	0,0	10707,1	8993,5	4340,1	6100,2	0,0	1709,7
Incertitude	0,0	1249,7	2690,5	2968,4	1021,8	0,0	999,8
T_{0i}	983,2	-845,1	-1075,6	-1456,1	825,5	560,9	449,1
Incertitude	21,2	125,5	296,1	356,4	113,6	67,5	131,3

Tableau 8 : Valeurs des coefficients du modèle. Les coefficients b_{SiO_2} et b_{CaO} ont été fixés à zéro afin d'améliorer la qualité du modèle.

Ces coefficients permettent ainsi de déterminer, pour tous les verres appartenant au domaine expérimental et pour des températures comprises entre 1100 et 1400°C, les valeurs de viscosité associées. La qualité du modèle a été vérifiée en comparant les valeurs prédites avec les valeurs expérimentales pour trois températures (1100°C, 1300°C et 1400°C) (Figure 12).

Remarque : L'Equation 16 peut être résolue de deux façons :

- En développant un modèle d'ordre 1 pour chaque grandeur A , B et T_0 . L'Equation 16 est alors composée de 3 modèles constitués chacun de 7 coefficients.
- En développant un seul modèle d'ordre 1 constitué de 21 coefficients.

Les deux méthodes de résolution ont été effectuées et comparées. Les résultats obtenus sont proches, avec toutefois une qualité de description et de prédiction de la viscosité légèrement supérieure pour le modèle d'ordre 1 constitué de 19 coefficients (modèle retenu).

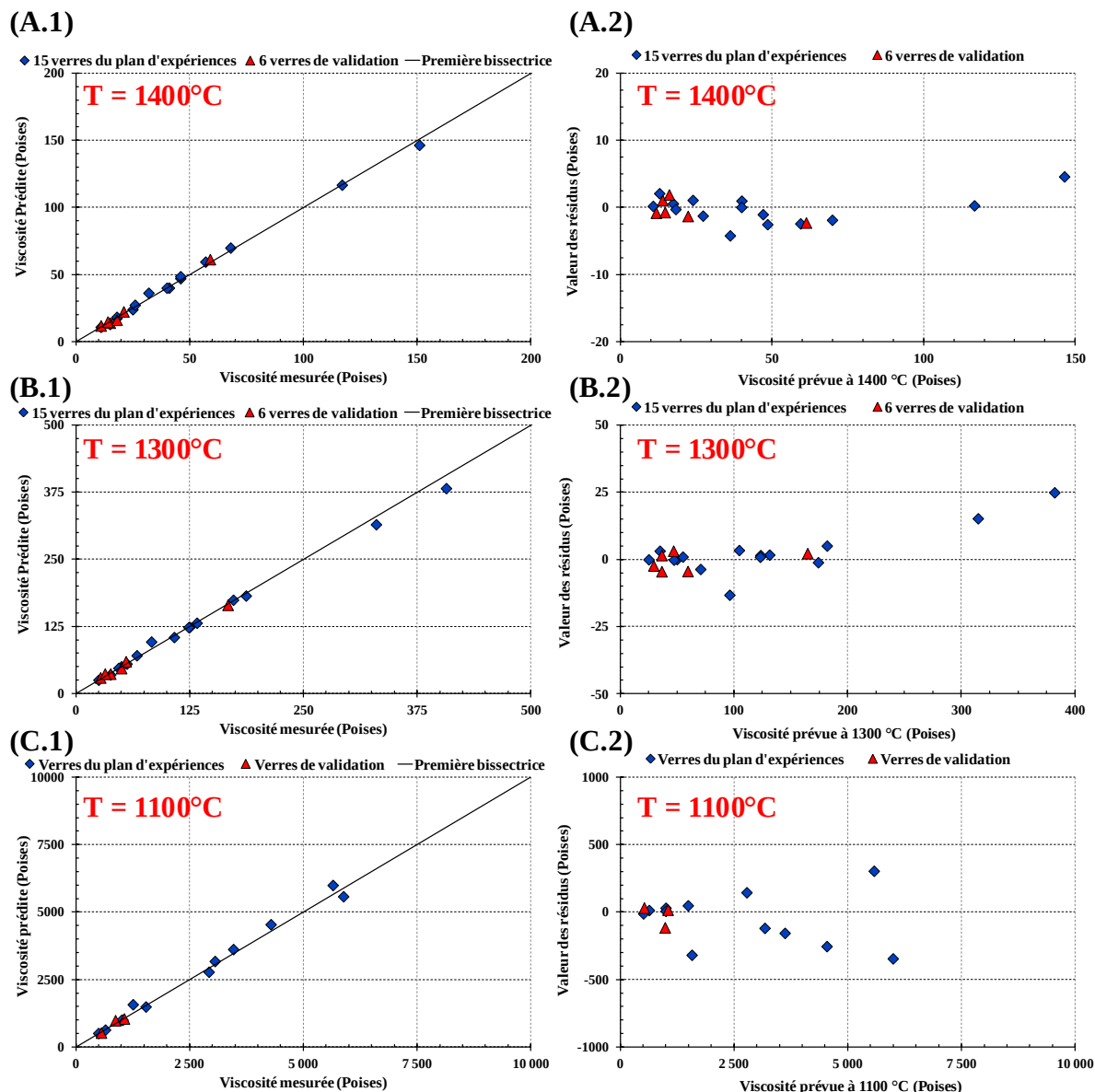


Figure 12 : Représentations graphiques des viscosités prédites par le modèle en fonction des viscosités expérimentales pour $T = 1400^{\circ}\text{C}$ (A.1) ; $T = 1300^{\circ}\text{C}$ (B.1) et $T = 1100^{\circ}\text{C}$ (C.1). Représentations graphiques des résidus pour $T = 1400^{\circ}\text{C}$ (A.2) ; $T = 1300^{\circ}\text{C}$ (B.2) et $T = 1100^{\circ}\text{C}$ (C.2). Les verres présentant un comportement rhéologique non newtonien à 1100°C n'ont pas été pris en compte pour les calculs du modèle à 1100°C .

Pour les trois températures étudiées, les écarts calculés entre les valeurs prédites par le modèle pour les six verres de validation et celles mesurées expérimentalement sont faibles et ont permis de valider le modèle (erreur de l'ordre de l'incertitude instrumentale ($\pm 15\%$)).

Remarque : Les modèles de viscosité ayant été développés en transformant la réponse η en $\text{Log}_{10}(\eta)$, on observe une augmentation des résidus en fonction de la viscosité lorsqu'on retransforme $\text{Log}_{10}(\eta)$ en η . Cet effet appelé « hétéroscédasticité », est particulièrement visible à 1100°C où la gamme de variation de la viscosité est importante.

Ce modèle présente pour avantage de pouvoir calculer la viscosité du verre à chaque température entre 1100 et 1400°C et pour toutes les compositions du domaine étudié. Cependant, du fait du grand nombre de coefficients (19) et de l'incertitude sur certains de ces coefficients, l'utilisation de ce modèle n'est pas aisée. Un second modèle, plus simple et dit « modèle isotherme $\eta_{1300^\circ\text{C}}(x)$ », a alors été développé.

IV.2.2. Modèle en fonction de la composition : modèle isotherme $\eta_{1300^\circ\text{C}}(x)$

Ce second modèle a pour objectif de relier la composition du verre à la viscosité à 1300°C. L'équation reliant la viscosité à la composition est un polynôme dont la formule générale est détaillée au paragraphe II.2.2 (Equation 2). Ce modèle permet, en quantifiant l'effet de chaque oxyde sur la viscosité à 1300°C, de déterminer quels ajouts et/ou substitutions d'oxydes doivent être réalisés afin d'abaisser la viscosité des verres peralumineux.

Les viscosités mesurées à 1300°C (Tableau 7) ont permis, par la méthode des moindres carrés, de déterminer les coefficients du modèle. Ces coefficients, dont les valeurs sont indiquées au Tableau 8, permettent alors d'écrire la viscosité à 1300°C en fonction de la composition du verre (Equation 17).

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃
Coefficient	5,00	-0,65	-0,77	-5,23	2,56	-2,44	-8,19
Incertitude	0,1	0,1	0,4	0,9	0,3	0,5	0,5

Tableau 9 : Coefficients du modèle isotherme (T = 1300°C) et incertitudes associées.

$$\widehat{\text{Log}}(\eta_{(1300^\circ\text{C})}) = 5,00 * [\text{SiO}_2] - 0,65 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 0,77 * [\text{Na}_2\text{O}] - 5,23 * [\text{Li}_2\text{O}] + 2,56 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2,44 * [\text{CaO}] - 8,19 * [\text{La}_2\text{O}_3] \quad \text{Equation 17}$$

Avec : $\hat{\eta}_{(1300^\circ\text{C})}$: la viscosité à 1300°C prédite par le modèle (Poises). Les quantités d'oxydes sont exprimées en pourcentage molaire.

Les viscosités à 1300°C ont été calculées pour chacun des verres du plan d'expériences et comparées aux résultats expérimentaux (Tableau 7). Les faibles écarts entre les valeurs prédites et mesurées ainsi que les valeurs de R^2_{aj} et de Q^2 (respectivement égales à 0,99 et 0,98) confirment le modèle isotherme (Figure 13). Les faibles incertitudes associées aux coefficients du modèle ont permis son analyse mathématique, revenant à quantifier l'effet de chaque oxyde sur la viscosité.

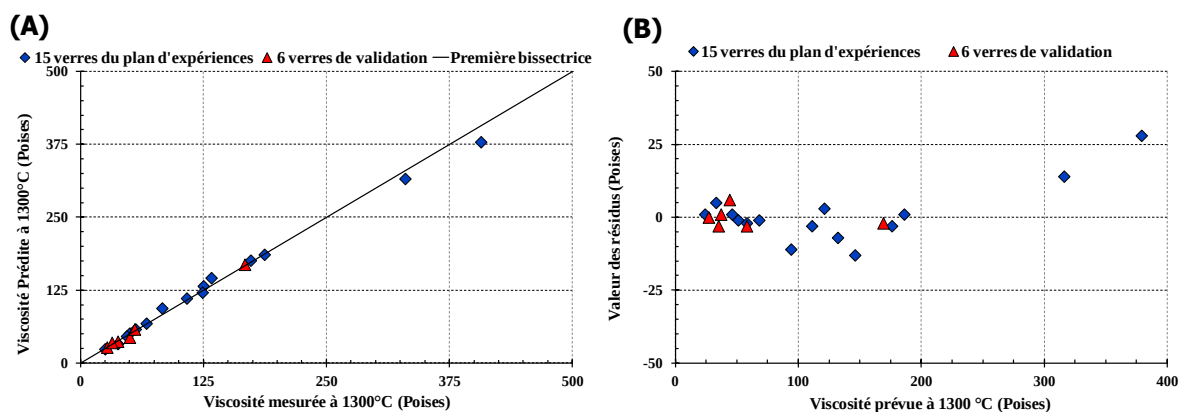


Figure 13 : (A) Viscosité prédite par le modèle en fonction de la viscosité mesurée expérimentalement ($T = 1300^{\circ}\text{C}$). (B) Représentation graphique des résidus ($T = 1300^{\circ}\text{C}$).

IV.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - VISCOSITÉ À 1300°C

IV.3.1. *Relation composition - viscosité d'un verre peralumineux*

L'effet de la composition sur la viscosité de la fonte à 1300°C est indiqué à la Figure 14 et au Tableau 10 grâce à l'outil des traces de la surface de réponse.

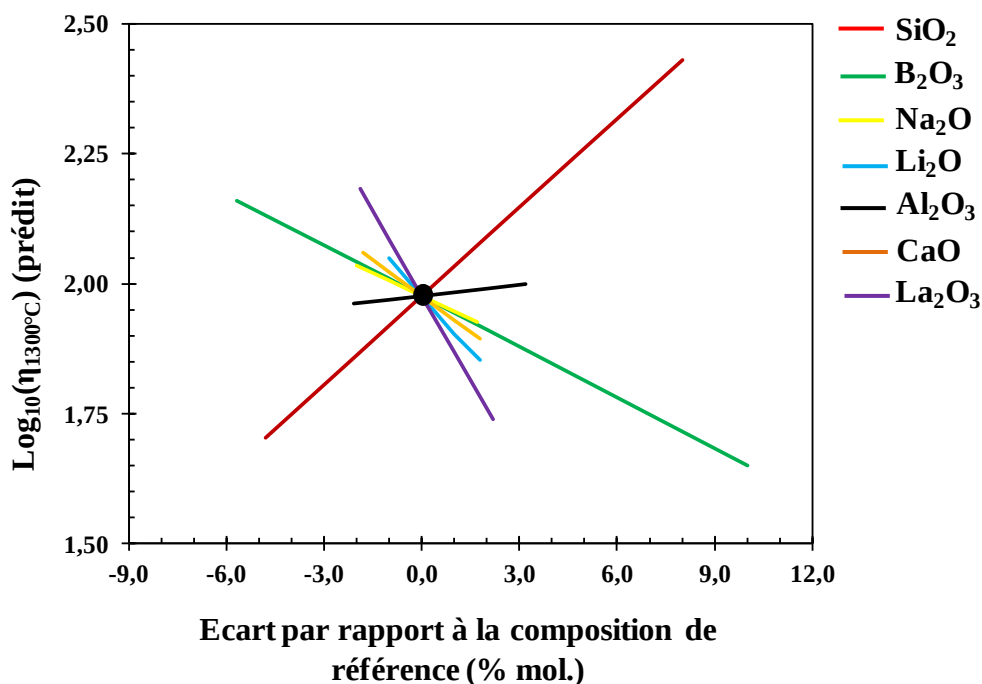


Figure 14 : Trace de la surface de réponse pour la viscosité à 1300°C . Le centre du domaine expérimental (Plex-15) a été choisi comme composition de référence.

Oxyde	Variation (% molaire)	Pente	Incertitude	Variation de la viscosité pour 1 mole d'oxyde ajoutée (%)
SiO ₂	[-4,8 – 8,0]	+ 5,69	0,20	+ 14,0
B ₂ O ₃	[-5,7 – 10,0]	- 3,29	0,20	- 7,3
Na ₂ O	[-2,0 – 1,7]	- 2,94	0,50	- 6,5
Li ₂ O	[-1,0 – 1,7]	- 7,29	0,98	- 15,4
Al ₂ O ₃	[-2,1 – 3,2]	+ 0,68	0,42	+ 1,6
CaO	[-1,8 – 1,8]	- 4,60	0,56	- 10,0
La ₂ O ₃	[-1,9 – 2,2]	- 10,79	0,51	- 21,9

Tableau 10 : Effet de la composition chimique sur la viscosité. La gamme de variation de chaque constituant est également indiquée. Les oxydes augmentant la viscosité sont indiqués en rouge et ceux diminuant la viscosité sont indiqués en vert.

La Figure 14 et le Tableau 10 indiquent que les éléments permettant de fluidifier le verre sont : B₂O₃, La₂O₃ et les oxydes modificateurs (Na₂O, Li₂O et CaO). A l'inverse, l'incorporation d'Al₂O₃ et surtout de SiO₂ a pour conséquence d'augmenter la viscosité du verre. Ces propriétés tenteront d'être discutées à la lumière de celles connues dans le domaine des verres peralcalins (paragraphe IV.3.3).

IV.3.2. *Relation composition - viscosité d'un verre de conditionnement peralcalin*

Afin d'analyser l'effet de l'incorporation de ces sept oxydes sur la viscosité des verres peralumineux et peralcalins, une comparaison entre les données issues de cette étude et de celles obtenues par le modèle de Hrma¹⁷ (verres peralcalins) a été réalisée.

Le modèle de Hrma, également défini par un plan d'expériences, permet de prendre en compte l'effet d'un grand nombre d'oxydes sur les propriétés physico-chimiques des verres nucléaires de types peralcalins telles que la viscosité de la fonte à 1300°C. En appliquant ce modèle à différentes compositions calculées autour de celle du verre AS (verre de référence pour notre étude ; variation de la teneur des oxydes de 1,0 % molaire), il nous a été possible de quantifier l'effet des oxydes SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, Li₂O, CaO et TR₂O₃ sur sa viscosité à 1300°C et ainsi de déterminer d'éventuelles différences entre les domaines peralcalins et peralumineux (Tableau 11).

Remarque : Les viscosités du verre AS ont été calculées par le modèle Hrma implémenté dans la base de données Sciglass. Afin de s'assurer de la validité des informations obtenues pour le domaine de composition du verre AS, la viscosité prédite par le modèle de Hrma et celle mesurée expérimentalement ont été comparées. Les faibles écarts entre ces deux données ($\eta_{(1300^\circ\text{C})\text{Hrma}} = 57$ Poises et $\eta_{(1300^\circ\text{C})\text{mesurée}} = 62$ Poises) permettent de confirmer l'utilisation de ce modèle pour le verre AS.

Oxyde	Variation de la viscosité à 1300°C pour un ajout d'une mole d'oxyde (%)	
	Verres peralumineux (cette étude)	Verre AS (données issues du modèle Hrma)
SiO ₂	+ 14,0	+ 12,8
B ₂ O ₃	- 7,3	- 10,5
Na₂O	- 6,5	- 13,2
Li ₂ O	- 15,4	- 14,9
Al₂O₃	+ 1,6	+ 13,3
CaO	- 10,0	- 10,5
TR₂O₃	- 21,9	- 10,5

Tableau 11 : Effet de la composition chimique sur la viscosité (T = 1300°C) des verres peralcalins et peralumineux.

IV.3.3. Discussion sur les relations composition-viscosité et les différences de comportement entre verres peralumineux / peralcalins

La comparaison du modèle de Hrma et de celui établi dans cette étude indique que quel que soit le domaine de composition étudié (domaine peralcalins ou peralumineux), les oxydes ont globalement des effets comparables sur la viscosité : ceux qui augmentent la viscosité des verres peralumineux augmentent également la viscosité des verres peralcalins et inversement. Toutefois, l'intensité de l'effet varie entre les deux domaines, notamment les effets de Na₂O, Al₂O₃ qui sont moins forts dans le domaine peralumineux et de TR₂O₃ dont l'effet est plus important dans le domaine peralumineux. Un réflexe nous inciterait à mettre en relation ces différences d'intensité aux différences structurales existantes entre les deux domaines de composition (données structurales obtenues par caractérisation du solide à température ambiante). Toutefois, il faut garder à l'esprit que la viscosité est déterminée à haute température et qu'il serait préférable d'avoir une idée de la structure du bain fondu peralumineux, étude non menée au cours de cette thèse. La discussion menée ici consistera donc uniquement à comparer les différences entre les domaines peralcalins et peralumineux en émettant des hypothèses.

- **L'effet de Na₂O** est deux fois plus faible lorsqu'il est ajouté au sein des verres peralumineux. Il a déjà été montré (par caractérisation RMN du solide) que d'un point de vue structural, Na⁺ est, dans les verres peralumineux, fortement impliqué dans la compensation de charges des entités AlO₄⁻ et que la proportion des cations Na⁺ utilisée pour créer des NBO est faible³. A l'inverse, dans les verres peralcalins, le rôle de modificateur de réseau de Na⁺ est plus marqué en raison de sa plus forte concentration (on sait par ailleurs qu'au sein des verres peralcalins, les ions Na⁺ ayant créé des NBO dans le réseau silicaté sont localisés au sein des zones dépolymérisées). Par ailleurs, le fait que le sodium ait, dans les verres peralumineux, un effet moindre par rapport au lithium et au

calcium, amène à nous interroger sur le rôle structural des cations Li^+ et Ca^{2+} au sein de nos matrices. Ces deux cations ont-ils le même rôle structural que celui du sodium (principalement compensateur de charges), ou bien adoptent-ils plutôt un rôle de modificateur de réseau comme dans le domaine peralcalin ? A nouveau, les études structurales réalisées par spectroscopie RMN du solide tenteront d'apporter des premiers éléments de réponse (chapitre 4), même si des études structurales de la fonte seraient plus appropriées.

- **L'ajout d' Al_2O_3** , bien qu'il augmente la viscosité des verres peralumineux, a un effet négligeable par rapport à celui observé dans les verres peralcalins (variation de +1,6% contre 13,3% pour une mole d' Al_2O_3 ajoutée). Des différences structurales entre ces deux réseaux vitreux et notamment celles liées à la coordinence des atomes d'aluminium pourraient en être la cause. En effet, des caractérisations structurales du solide à température ambiante ont montré que contrairement aux verres peralcalins, la coordinence de l'aluminium dans les verres peralumineux n'est pas exclusivement égale à quatre (environ 91% d' Al(IV) , 7% d' Al(V) et 2% d' Al(VI) (voir chapitre 4)). Les analyses structurales RMN 2D $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS HMQC des verres peralumineux réalisées par E. Gasnier³ ont montré l'existence de liaisons Si-O-Al(V), suggérant que l'aluminium penta coordonné aurait dans notre cas plutôt un rôle de formateur que de modificateur de réseau. Toutefois, les éléments Al(VI) n'ayant pas un rôle structural clairement défini, ils pourraient, en adoptant un rôle de modificateur, dépolymériser le réseau vitreux et abaisser la viscosité de la fonte. L'effet d'un ajout d' Al_2O_3 sur la viscosité serait alors le résultat de deux phénomènes antagonistes (polymérisation du réseau via la formation d' Al(IV) et d' Al(V) et dépolymérisation du réseau via la formation d' Al(VI)). Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi l'ajout d' Al_2O_3 est moins significatif dans le domaine peralumineux quand dans le domaine peralcalin. Toutefois, il est important de rappeler que cela reste hypothétique et qu'il serait nécessaire de déterminer le rôle structural de l'aluminium dans les verres peralumineux à haute température (1300°C) afin de mieux décrire cet effet.
- **L'incorporation La_2O_3** dans la composition permet d'abaisser considérablement la viscosité des verres peralumineux. Dans notre étude, les ions La^{3+} étant toujours en excès vis-à-vis du bilan de charge total du verre (contrainte CR5), il est cohérent d'attendre que les ions La^{3+} apportés par un ajout de 1% molaire de La_2O_3 aient un rôle de modificateur de réseau et par conséquent, qu'ils abaissent significativement la viscosité.

IV.3.4. Bilan sur la viscosité des verres peralumineux

La viscosité de la fonte a pu être reliée à la température et à la composition des verres peralumineux via deux modèles empiriques. Ces modèles ont permis d'une part, de mettre en évidence la faisabilité technologique des matrices étudiées (verre fluide à 1300 et 1250°C) et d'autre part, de déterminer quels sont les ajouts et/ou substitutions d'oxydes les plus pertinents pour fluidifier la fonte verrière (Figure 15).

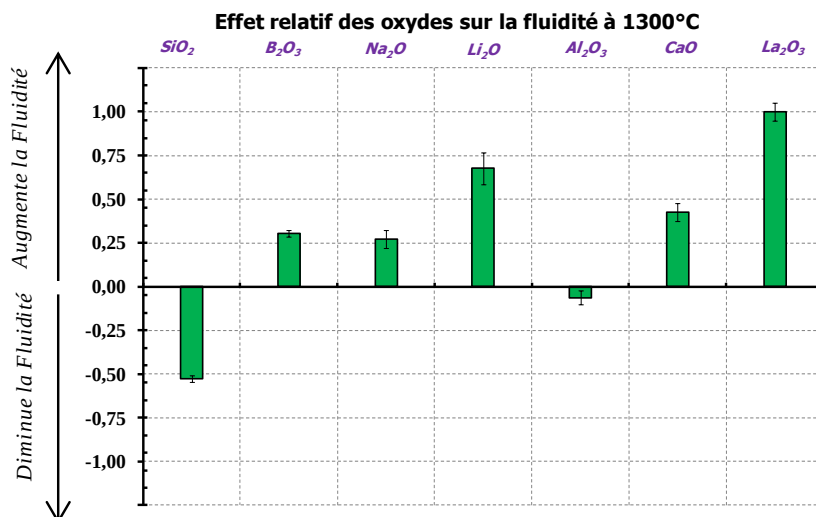


Figure 15 : Effet de la composition chimique sur la fluidité à 1300°C des verres peralumineux. L'effet le plus important (celui de La_2O_3) a été fixé à 1,00 et celui des autres oxydes a été normalisé en fonction de cette valeur.

Afin de fluidifier le verre, il apparaît préférable d'augmenter la teneur en oxyde de terre rare et en oxydes modificateurs (plus particulièrement en Li_2O), tout en limitant la teneur en SiO_2 . Ces propriétés permettent d'envisager l'existence d'un lien étroit entre les propriétés structurales de la fonte propres aux réseaux peralcalins et peralumineux. Il peut notamment être souligner le fait que d'une part, Na_2O et Al_2O_3 aient un effet moins significatif sur la viscosité des verres peralumineux que sur celle des verres peralcalins et d'autre part, La_2O_3 soit l'oxyde qui affecte le plus la viscosité des verres peralumineux. Dans le but de mieux comprendre ces effets et différences entre les deux domaines de composition, des caractérisations structurales de la fonte *in situ* en température seraient à envisager.

V.ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS

V.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES CP ET RLT

Les caractérisations microstructurales DRX – MEB – MET ont permis de déterminer l'homogénéité des 21 verres CP et RLT. L'ensemble de ces résultats est synthétisé au Tableau 12 et détaillé en Annexe 3.

Verres	Groupe	CP	RLT
Plex-1	Groupe 1	H	H
Plex-2	Groupe 1	H	H
Plex-3	Groupe 2	H	SP (< 20 nm)
Plex-4	Groupe 1	H	H
Plex-5	Groupe 1	H	H
Plex-6	Groupe 3	SP (< 20 nm)	La ₃ Si ₂ BO ₁₀ + LaBO ₃ + SP (~ 200 nm)
Plex-7	Groupe 1	H	H
Plex-8	Groupe 1	H	H
Plex-9	Groupe 1	H	H
Plex-10	Groupe 3	SP (< 20 nm)	La ₃ Si ₂ BO ₁₀ + SP (~ 200 nm)
Plex-11	Groupe 3	SP (< 20 nm)	LaBO ₃ + SP (~ 200 nm)
Plex-12	Groupe 1	H	H
Plex-13	Groupe 1	H	H
Plex-14	Groupe 1	H	H
Plex-15	Groupe 1	H	H
Plex-V1	Groupe 3	SP (~ 100 nm)	La ₃ Si ₂ BO ₁₀ + SP (~ 200 nm)
Plex-V2	Groupe 1	H	H
Plex-V3	Groupe 2	H	LaBO ₃ (ε) + SP (~ 20 nm)
Plex-V4	Groupe 1	H	H
Plex-V5	Groupe 3	SP (< 20 nm)	LaBO ₃ + SP (~ 200 nm)
Plex-opt	Groupe 1	H	H

Tableau 12 : Bilan de l'homogénéité des 21 verres du plan d'expériences. Le sigle « H » indique que le verre est homogène à l'échelle DRX – MEB – MET, le sigle « SP » indique que le verre présente une séparation de phases (taille des hétérogénéités indiquée en nanomètre), le sigle « ε » indique que la phase cristalline est présente en faible quantité (visible au MEB, mais non détectable en DRX). Les compositions indiquées en vert sont celles appartenant au groupe 1 ; en orange au groupe 2 et en rouge au groupe 3.

Les 21 verres du plan d'expériences ont été classés en trois groupes en fonction de leur état d'homogénéité.

- **Le groupe 1 regroupe les verres CP et RLT homogènes à l'échelle DRX, MEB et MET.** Ces verres sont au nombre de 14 (Plex-1, Plex-2, Plex-4, Plex-5, Plex-7, Plex-8, Plex-9, Plex-12, Plex-13, Plex-14, Plex-15, Plex-V2, Plex-V4 et Plex-opt).
- **Le groupe 2 regroupe les verres homogènes en coulée sur plaque à l'échelle DRX, MEB, MET, mais présentant des hétérogénéités au RLT (séparation de phases et/ou cristallisation).** Ces verres sont au nombre de 2 (Plex-3 et Plex-V3).

- **Le groupe 3 regroupe les verres hétérogènes à l'issue d'une trempe et d'un refroidissement lent en température (1°C/min).** Systématiquement dans ce groupe, les verres coulés sur plaque présentent une séparation de phases et la cristallisation d'une phase de type LaBO_3 et/ou $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ est également à noter à l'issue d'un refroidissement lent en température. Ces verres sont au nombre de 5 (Plex-6, Plex-10, Plex-11, Plex-V1 et Plex-V5).

V.1.1. Groupe 1 : cas des verres CP et RLT homogènes

A titre d'exemple, la microstructure des échantillons Plex-15 CP et Plex-15 RLT, représentatifs du groupe 1, est présentée à la Figure 16. Ils apparaissent tous deux homogènes et translucides à l'échelle macroscopique. L'état amorphe de ces deux échantillons est également confirmé par DRX, en l'absence de pics de diffraction.

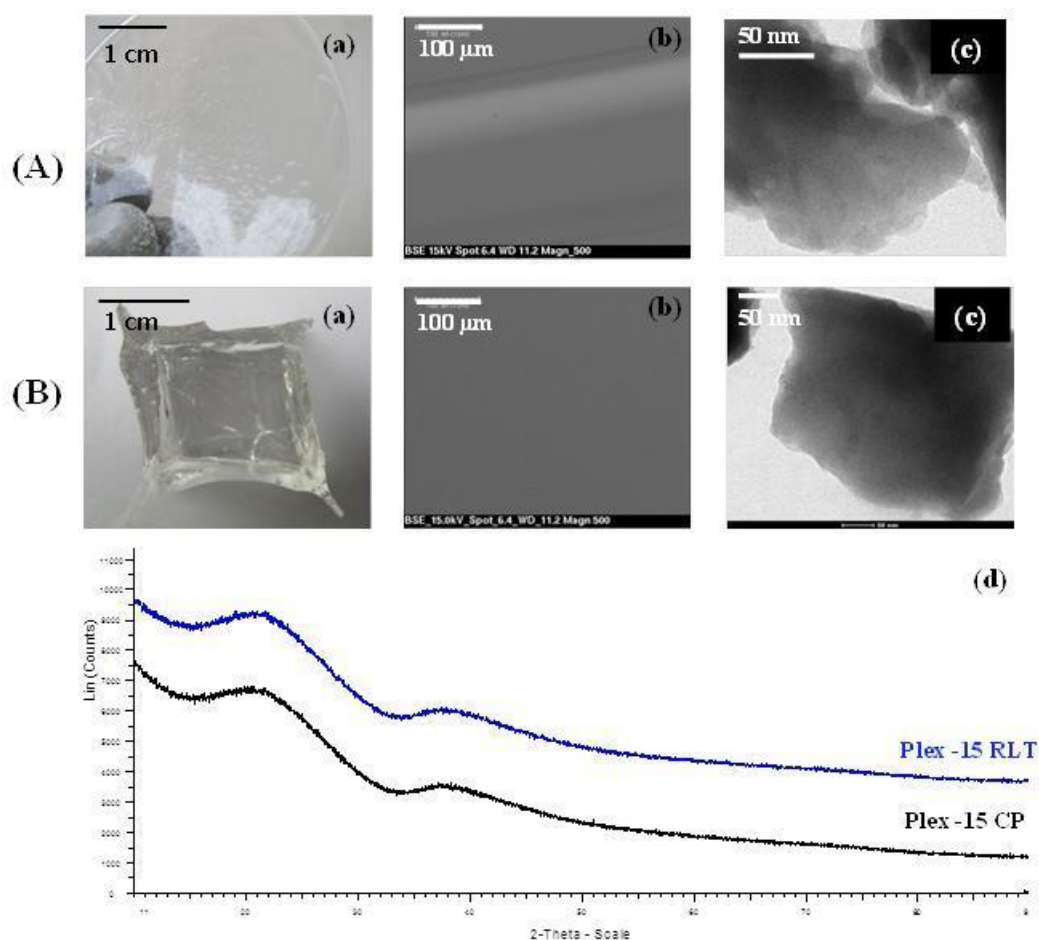


Figure 16 : Caractérisations microstructurales du verre Plex-15 CP (A) et Plex-15 RLT (B) ; avec (a) : observation macroscopique, (b) : observation MEB (en électrons rétrodiffusés), (c) : observation MET et (d) : caractérisation par DRX.

Les observations MEB mettent en évidence la présence de zones sombres et claires au sein du verre CP. Ces zones sombres, déjà observées par E. Gasnier³, sont enrichies en silicium et seraient dues, tout comme les zones claires (enrichies en lanthane), à un manque de réactivité chimique de la fonte (viscosité à 1350°C égale à 50 Poises). Notons également que ces bandes sombres sont très marquées pour les verres les plus visqueux, à savoir les verres Plex-5 et Plex-9 (dont les viscosités à 1350 °C sont respectivement égales 242 et 191 Poises).

Sur les 21 verres du plan d'expériences, 14 verres sont homogènes à l'issue de leur refroidissement (à l'échelle DRX – MEB – MET). Ce résultat est d'autant plus encourageant pour l'application visée, que ces compositions se situent, pour la plupart, aux bornes du domaine expérimental, là où les phénomènes de séparation de phases et de cristallisation sont susceptibles d'être exacerbés.

V.1.2. Groupe 2 : cas des verres CP homogènes et RLT hétérogènes

Les observations microstructurales (DRX – MEB – MET) des échantillons Plex-3 CP et Plex-3 RLT, représentatifs du groupe 2 et présentées à la Figure 17, confirment leur homogénéité après trempe et leur très faible séparation de phases au refroidissement. Les compositions chimiques de ces hétérogénéités (réparties de façon homogène dans l'échantillon) n'ont pas pu être déterminées en raison de leur faible taille (inférieure à 20 nm).

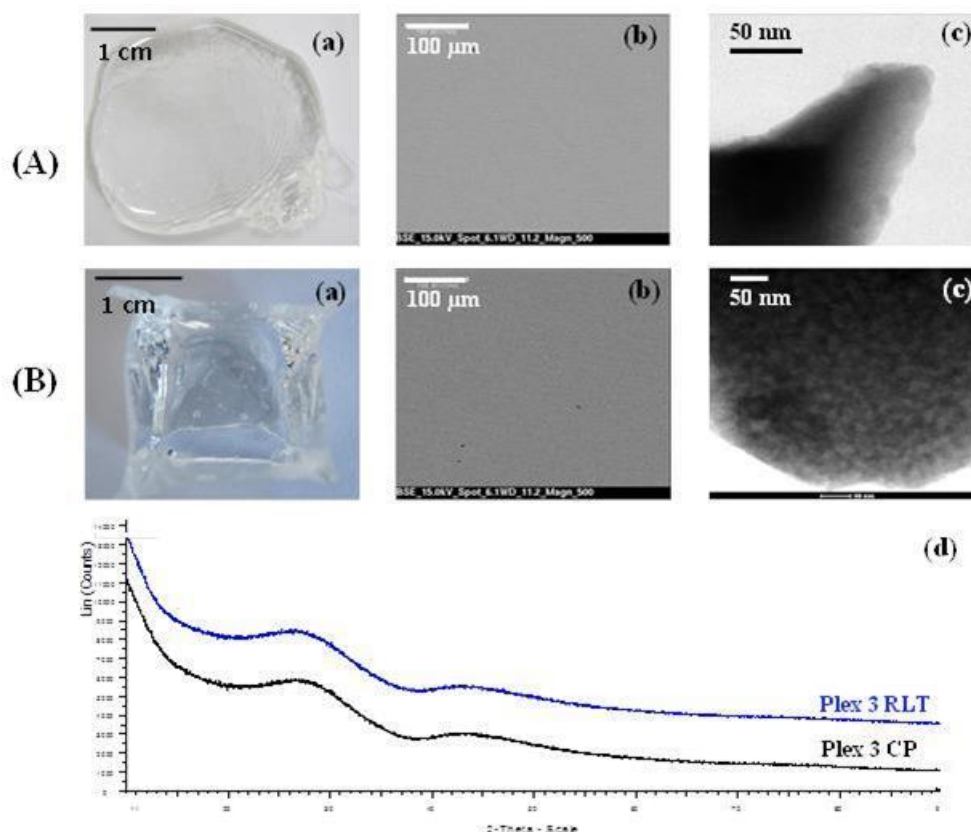


Figure 17 : Caractérisations microstructurales du verre Plex-3 CP (A) et Plex-3 RLT (B) ; avec (a) : observation macroscopique, (b) : observation MEB (en électrons rétrodiffusés), (c) : observation MET et (d) : caractérisation par DRX.

V.1.3. Groupe 3 : cas des verres CP et RLT hétérogènes

a) CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES VERRES CP

A titre d'exemple, les caractérisations microstructurales des échantillons Plex-10 CP et Plex-11 CP, représentatifs du groupe 3, sont présentées à la Figure 18. Les observations MET de ces deux échantillons mettent en évidence la présence d'une séparation de phases entre une phase claire et une phase sombre (taille des hétérogénéités inférieure à 20 nm). Il est important de souligner que ces séparations de phases seraient au regard des résultats d'E. Gasnier³ non pas dues à une démixtion initialement présente dans la fonte, mais plutôt en lien avec une cinétique de démixtion plus rapide que la vitesse de trempe. Une trempe plus rapide, notamment réalisée par le biais d'un marteau pilon, permettrait de le confirmer.

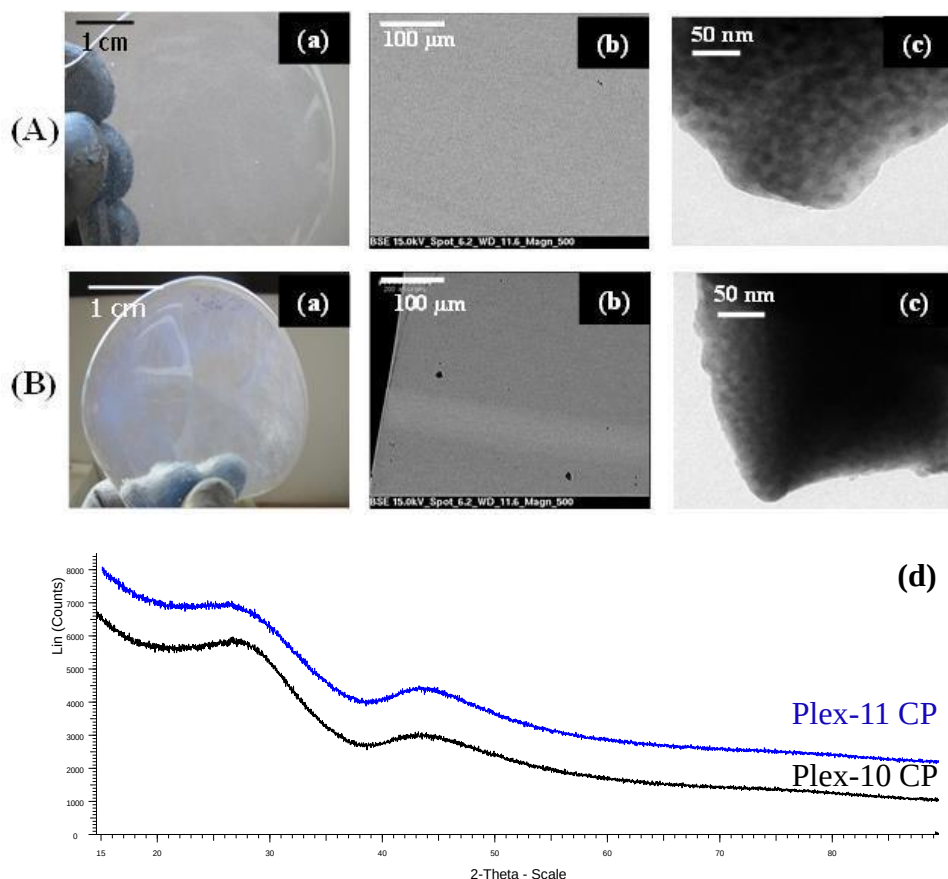


Figure 18 : Caractérisations microstructurales des verres Plex-10 CP (A) et Plex-11 CP (B) ; avec (a) : observation macroscopique, (b) : observation MEB (en électrons rétrodiffusés), (c) : observation MET et (d) : caractérisation par DRX.

b) CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES VERRES RLT

Les caractérisations microstructurales DRX, MEB et MET des verres du plan d'expériences ont permis de distinguer trois types d'hétérogénéités pouvant intervenir au cours du refroidissement du verre à cœur de conteneur :

- La formation d'une séparation de phases (Plex-3, Plex-6, Plex-10, Plex-11, Plex-V1, Plex-V3 et Plex-V5).
- La formation d'une phase cristalline de type LaBO_3 (Plex-6, Plex-11, Plex-V3 et Plex-V5).
- La formation d'une phase cristalline de type $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (Plex-6, Plex-10 et Plex-V1).

La séparation de phases

Les observations MEB et MET des échantillons appartenant au groupe 3 ont mis en évidence la présence d'une séparation de phases entre une phase claire et une phase sombre au cœur de l'échantillon (Figure 19). Cette séparation de phases, dont la taille varie entre 20 nm et 5 μm en fonction des échantillons, ont été analysées par microsonde électronique lorsque

cela était possible (hétérogénéités supérieures à 2 – 3 μm , cas du verre Plex-11 RLT) ou par STEM lorsque la taille des domaines était inférieure au micromètre (tous les autres verres du groupe 3).

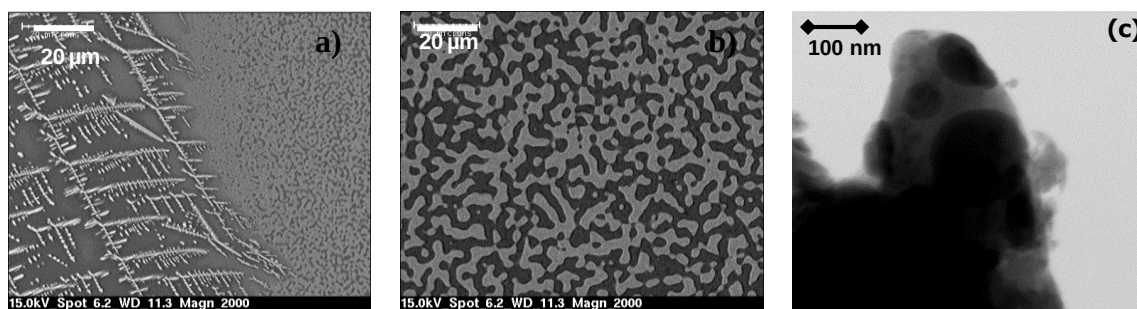


Figure 19 : Observations au MEB (en électrons rétrodiffusés) de l'échantillon Plex-11 RLT, avec (a) : interface verre/creuset et (b) : le centre de l'échantillon. (c) : Observation au MET de l'échantillon Plex-10 RLT.

La Figure 20 présente un profil de mesure, réalisé par microsonde électronique, permettant de déterminer les compositions chimiques de chacune des deux phases du verre Plex-11 RLT.

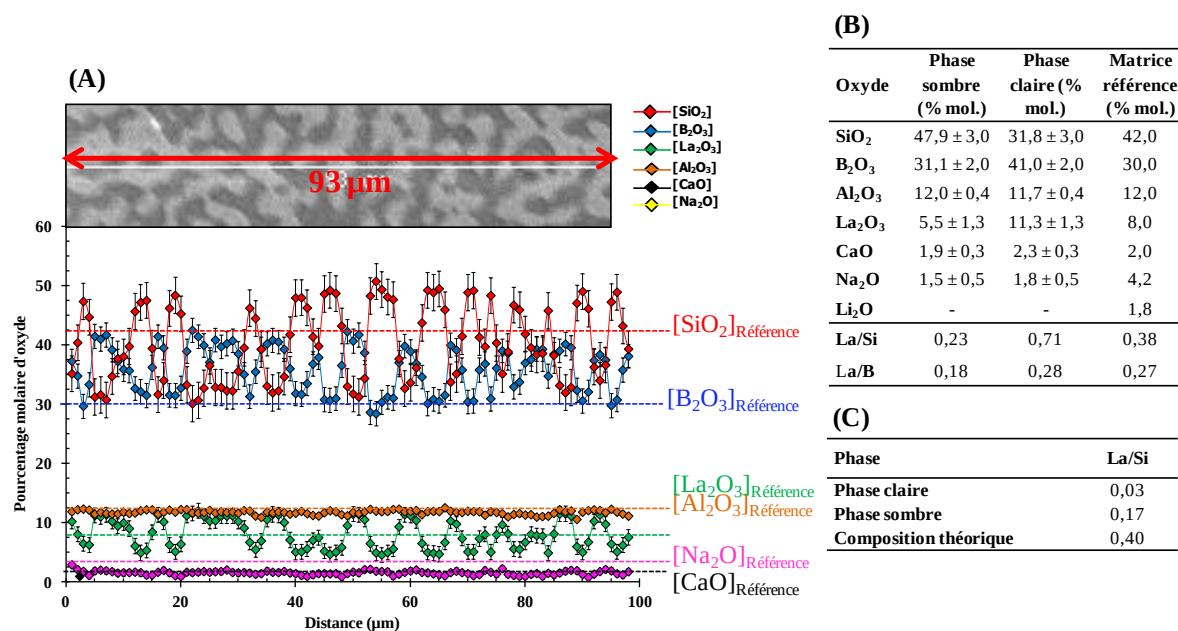


Figure 20 : (A) : Profil de mesure réalisé par microsonde électronique sur l'échantillon Plex-11 RLT présentant une séparation de phase. (B) : Compositions (en pourcentages molaires d'oxydes) déterminées par microsonde électronique des phases claires et sombres de l'échantillon Plex-11 RLT. A noter que le lithium et l'oxygène ne sont pas quantifiables par microsonde électronique, la valeur du lithium a été fixée à zéro et celle l'oxygène de l'oxygène déduite. (C) : Rapport atomique La/Si déterminé par STEM pour chacune des deux phases.

Les résultats indiquent que la phase apparaissant claire en MEB – microsonde électronique (sombre en MET⁽⁸⁾) est non seulement enrichie en lanthane et en bore, mais également appauvrie en silicium vis-à-vis de la phase sombre (Figure 19 et Tableau 13). A noter qu'il s'agit d'un enrichissement/appauvrissement relatif, les deux phases étant composées de l'ensemble des éléments. Cette séparation de phase fait penser à celle observée par Li et al. au sein de verres mixtes et peralumineux^{18,19,20}, où il est proposé la présence d'un sous-réseau silicaté et d'un sous-réseau boraté, dans lequel la terre rare pourrait former une organisation de type métaborate (chapitre 2). Notons également que les rapports atomiques La/Si mesurés par STEM pour l'ensemble des échantillons démixés corroborent cet enrichissement/appauvrissement en La et Si des phases séparés (Tableau 13). Par ailleurs, les rapports atomiques La/B mesurés aussi bien dans la phase claire que dans la phase sombre (respectivement quatre à dix fois inférieurs à ceux calculés théoriquement dans les cristaux LaBO_3 ($\text{La/B} = 1$) et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ($\text{La/B} = 3$)) laissent supposer que la cristallisation et la séparation de phases sont deux phénomènes distincts, les cristaux ne naîtraient pas des domaines séparés.

Echantillon	Taille des domaines séparés	La/Si		
		Phase claire	Phase sombre	Matrice théorique
Plex-6 RLT	~ 200 nm	0,05	0,52	0,38
Plex-11 RLT	~ 200 nm	0,03	0,17	0,38
Plex-V3 RLT	~ 20 nm	-	-	0,29
Plex-V5 RLT	~ 200 nm	0,13	0,87	0,38
Plex-10 RLT	~ 200 nm	-	-	0,29
Plex-V1 RLT	~ 200 nm	0,06	0,54	0,29

Tableau 13 : Caractérisations microstructurales des domaines séparés. Le rapport atomique La/Si des échantillons Plex-V3 RLT et Plex-10 RLT n'ont pas pu être déterminés par STEM en raison de la trop faible taille des domaines séparés.

La phase LaBO_3

La phase LaBO_3 , de structure orthorhombique (JCPDS 12-0762), a pu, entre autre, être mise en évidence au sein du verre Plex-11 RLT (Figure 21). A titre d'exemple, la caractérisation de cette phase cristalline au sein de cet échantillon est détaillée ci-dessous.

⁽⁸⁾ En MET, les éléments lourds apparaissent sombres et ceux légers en clairs. Le contraste chimique est donc contraire à une observation MEB en électrons rétrodiffusés.

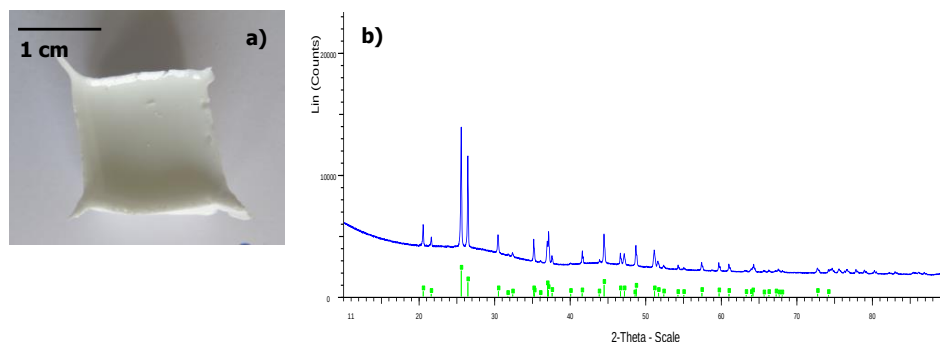


Figure 21 : (a) : Observation macroscopique de l'échantillon Plex-11 RLT ; (b) : Diffractogramme de l'échantillon Plex-11 RLT. Les pics identifiés en vert correspondent à la phase LaBO_3 de référence (JCPDS 12-0762).

Les observations MEB montrent que ces cristaux n'ont pas de morphologie type (longues aiguilles, dendrites, formes géométriques cubiques...) et qu'ils sont caractérisés par des tailles comprises entre 100 nm et 50 μm (Figure 22).

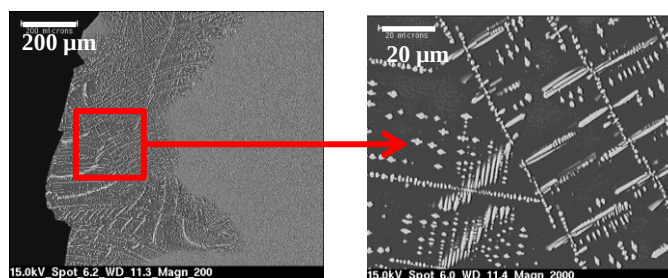


Figure 22 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) de la phase LaBO_3 (échantillon Plex-11 RLT).

Les analyses microsondes indiquent que les rapports La/B/O mesurés au sein de ces cristaux sont proches de ceux correspondant à la phase LaBO_3 ($\text{La/B/O} = 1/1/3$). De façon générale, la faible évolution de la stœchiométrie du cristal (notamment du rapport atomique La/B) en fonction de la composition du verre parent (dans le cas des échantillons Plex-11 RLT et Plex-V5 RLT) témoigne de la stabilité de composition de cette phase cristalline (Tableau 14).

Echantillon	Composition des cristaux (% atomique)							Verre parent	
	B	La	Al	Si	Ca	Na	O	La/B	La/B
Plex-11 RLT	22,7 ± 0,8	19,4 ± 0,0	0,1 ± 0,4	0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,2	0,0 ± 0,0	57,6 ± 0,8	0,85	0,27
Plex-V5 RLT	23,6 ± 2,1	19,0 ± 1,7	0,4 ± 0,4	0,5 ± 0,5	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,2	56,2 ± 1,9	0,81	0,34

Tableau 14 : Compositions (en pourcentage atomique) des cristaux observés pour les échantillons Plex-11 RLT, Plex-6 RLT, Plex-V3 RLT et Plex-V5 RLT. A noter que l'oxygène n'est pas directement mesuré mais déduit.

La Figure 23 présente un profil de mesure réalisé en microsonde électronique sur l'échantillon Plex-11 RLT, permettant d'établir un profil de concentration des éléments dans le cristal et dans la matrice.

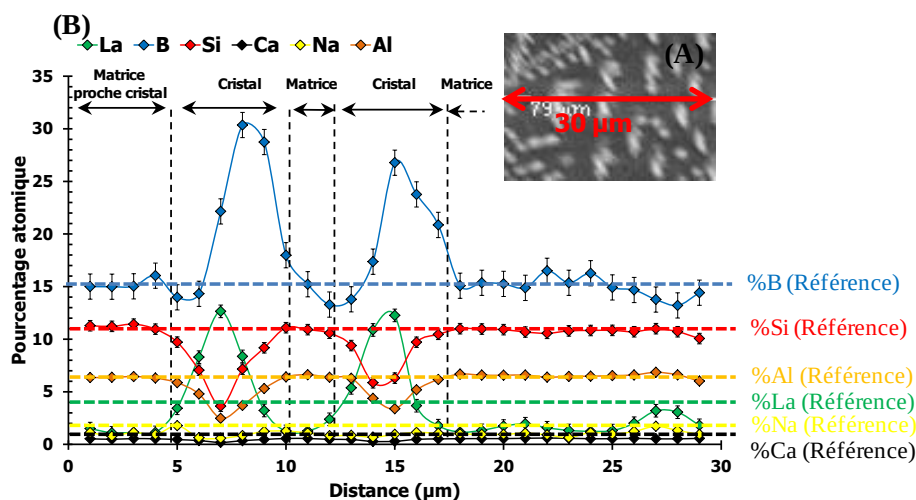


Figure 23 : (A) Profil de mesure réalisé en microsonde électronique sur l'échantillon Plex-11 RLT. (B) : Image MEB indiquant en rouge la zone sondée par le faisceau d'électrons où les cristaux apparaissent en blanc et la matrice en gris.

Les résultats confirment l'enrichissement des cristaux en La, B par rapport à la matrice et un appauvrissement en Si et Al (Figure 23). Par ailleurs, l'analyse chimique de la matrice située à proximité des cristaux révèle d'une part, que sa composition est constante et d'autre part, que sa teneur en lanthane a été divisée par un facteur 2 voire 3 par rapport à la matrice du verre parent (Tableau 15).

Echantillon		Composition de la matrice (% molaire d'oxyde)						
		B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Li ₂ O
Plex-11 RLT	matrice proche cristaux	32,6 ± 2,2	2,9 ± 1,2	13,7 ± 0,6	46,4 ± 2,3	2,3 ± 0,3	2,1 ± 0,6	-
	matrice référence	30,0	8,0	12,0	42,0	2,0	4,2	1,8
Plex-6 RLT	matrice proche cristaux	18,0 ± 1,5	3,1 ± 0,8	22,1 ± 0,6	40,7 ± 1,2	1,9 ± 0,1	14,2 ± 0,8	-
	matrice référence	17,4	8,0	18,6	42,0	2,0	12,0	0,0
Plex-V3 RLT	matrice proche cristaux	28,8 ± 1,2	2,8 ± 0,3	14,7 ± 0,3	43,7 ± 0,8	7,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3	-
	matrice référence	27,0	8,0	13,1	42,0	5,9	4,0	0,00
Plex-V5 RLT	matrice proche cristaux	25,1 ± 1,6	3,8 ± 0,5	18,0 ± 0,8	47,3 ± 1,5	3,2 ± 0,3	2,5 ± 0,9	-
	matrice référence	23,3	8,0	15,2	42,0	2,7	8,8	0,0

Tableau 15 : Compositions (en pourcentage molaire d'oxyde) de la matrice située à proximité des cristaux des échantillons Plex-11 RLT, Plex-6 RLT, Plex-V3 RLT et Plex-V5 RLT. L'élément lithium ne pouvant être quantifié par microsonde, sa teneur a été arbitrairement fixée à zéro. La composition de la matrice de référence est donnée à titre de comparaison.

Remarque : L'appauvrissement de la matrice en La_2O_3 à proximité des cristaux a pour effet de rehausser les proportions relatives des autres oxydes (d'où des teneurs en Al_2O_3 à proximité des cristaux supérieures aux teneurs de référence).

La phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$

Les analyses microstructurales des verres appartenant au cas 3 ont également mis en évidence une seconde phase cristalline. Cette seconde phase cristalline, non répertoriée dans la base de données EVA, est toutefois caractérisée par des pics de diffractions proches de ceux de la phase borosilicate d'euporium $\text{Eu}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (JCPDS 86-1296). Un affinement de Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme du verre Plex-10 RLT (représentatif de ce sous-cas) et a permis de mettre en évidence que la phase cristalline détectée est de type $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (phase déjà observée par E. Gasnier³ pour des compositions de verres semblables) (Figure 24 et Tableau 16).

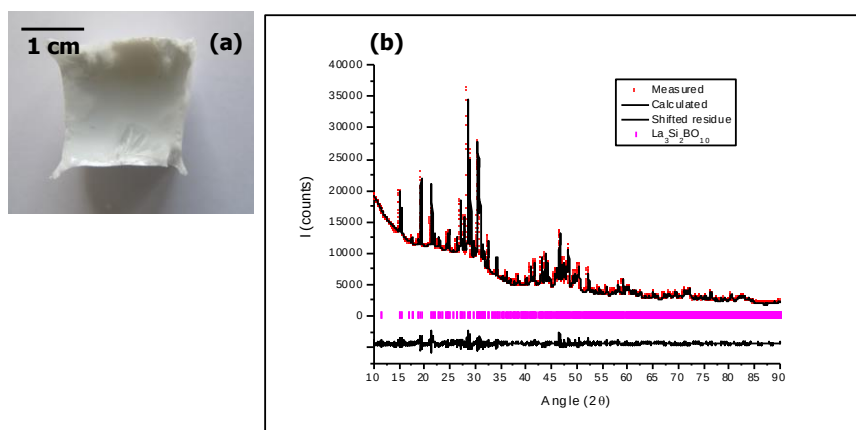


Figure 24 : (a) : Observation macroscopique de l'échantillon Plex-10 RLT. (b) : Affinement de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon Plex-10 RLT.

Les faibles écarts constatés entre les paramètres de maille de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (de structure orthorhombique) déterminés dans cette étude et ceux référencés dans la littérature²¹ pourraient être expliqués par l'incorporation de calcium au sein de la phase cristalline dans notre cas (Tableau 16 et Tableau 17).

Paramètres de maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Cette étude (Plex-10 RLT)	9,965(8)	7,249(5)	23,389 (15)	1690 (27)
Shvanskii ²¹	9,977 (2)	7,269 (2)	23,410 (2)	1698 (1)

Tableau 16 : Paramètres de maille de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ pour l'échantillon Plex-10 RLT.

Les observations MEB montrent que les cristaux ne présentent pas de morphologie propre (longues aiguilles, dendrites...) et qu'ils sont caractérisés par des tailles comprises entre quelques centaines de nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres (Figure 25).

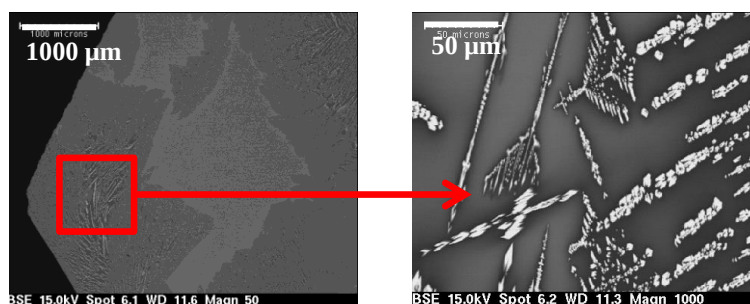


Figure 25 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (échantillon Plex-10 RLT).

Les analyses chimiques de cette phase cristalline par microsonde électronique révèlent que ces cristaux sont principalement composés de La, Si, B (avec une très faible proportion de Ca) avec un rapport La/Si très proche de celui correspondant à la phase de type $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (La/Si = 1,5), confirmant l'affinement de Rietveld effectué (Tableau 17).

Echantillon	Composition des cristaux (% atomique)								Verre parent	
	B	La	Al	Si	Ca	Na	O	La/Si	Si/B	Si/B
Plex-6 RLT	6,9 ± 1,0	18,8 ± 1,3	0,2 ± 0,5	13,9 ± 1,0	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,2	59,8 ± 1,5	1,35	2,00	1,21
Plex-10 RLT	5,1 ± 0,6	17,3 ± 1,2	0,2 ± 0,5	11,1 ± 1,6	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,2	66,0 ± 3,0	1,56	2,18	1,96
Plex-V1 RLT	5,3 ± 0,7	17,6 ± 1,2	0,1 ± 0,9	11,9 ± 0,7	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	64,6 ± 1,8	1,48	2,25	1,96
B14La10 RLT	6,8 ± 1,2	16,9 ± 2,6	0,2 ± 0,6	11,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,2	64,7 ± 1,6	1,52	1,63	1,93

Tableau 17 : Compositions (en pourcentage atomique) des cristaux observés pour les échantillons Plex-6 RLT, Plex-10 RLT et Plex-V1 RLT. L'analyse chimique des cristaux du verre B14La10 est donnée à titre de comparaison (données issues de la thèse d'E. Gasnier³).

Un profil de mesure a été réalisé en microsonde électronique sur l'échantillon Plex-10 RLT afin de suivre l'évolution de la concentration de chaque élément dans la matrice et dans le cristal (Figure 26).

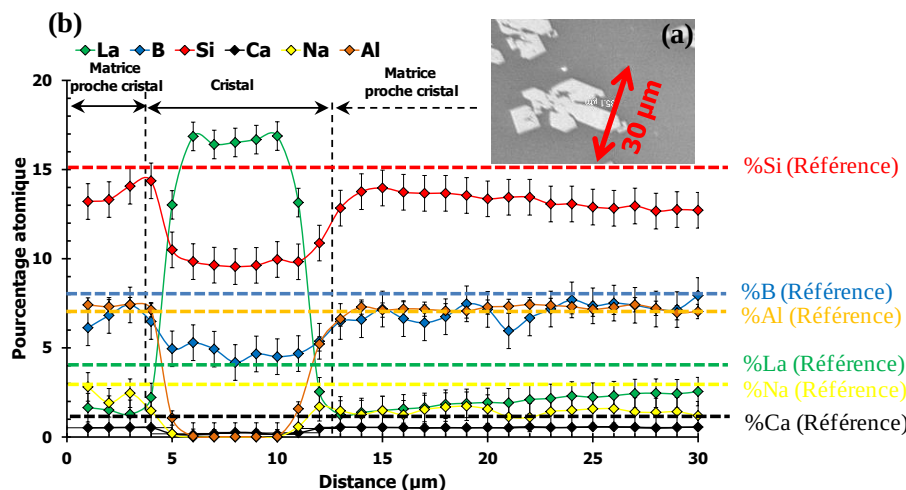


Figure 26 : (a) Profil de mesure réalisé en microsonde électronique sur l'échantillon Plex-10 RLT. (b) : Image MEB indiquant en rouge la zone sondée par le faisceau d'électrons où les cristaux apparaissent en blanc et la matrice en gris.

Les résultats permettant non seulement de confirmer que le cristal est fortement enrichi en La et appauvri en Ca, Na et Al, mais également d'indiquer que la teneur en La dans la matrice diminue légèrement à proximité des cristaux (Figure 26 et Tableau 18).

Echantillon	Composition de la matrice (% molaire d'oxyde)								La/Si	Si/B
	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Li ₂ O			
Plex-6 RLT	matrice proche cristaux	18,0 ± 1,5	3,1 ± 0,8	22,1 ± 0,6	40,7 ± 1,2	1,9 ± 0,1	14,2 ± 0,8	-	0,15	1,13
	matrice référence	17,4	8,0	18,6	42,0	2,0	12,0	0,0	0,38	1,21
Plex-10RLT	matrice proche cristaux	16,4 ± 2,0	3,4 ± 0,5	16,6 ± 0,4	57,7 ± 1,5	2,6 ± 0,2	3,5 ± 1,7	-	0,12	1,76
	matrice référence	14,0	8,0	13,10	55,0	2,0	5,5	2,4	0,29	1,96
Plex-V1 RLT	matrice proche cristaux	15,4 ± 2,1	3,6 ± 0,4	17,5 ± 0,8	59,3 ± 2,5	2,5 ± 0,2	1,8 ± 1,7	-	0,12	1,93
	matrice référence	14,0	8,0	13,1	55,0	2,0	7,9	0,0	0,29	1,96

Tableau 18 : Compositions (en pourcentage molaire d'oxyde) de la matrice située à proximité des cristaux des échantillons Plex-6 RLT, Plex-10 RLT et Plex-V1 RLT. La composition théorique de la matrice est donnée à titre de comparaison.

V.2. DÉTERMINATION DES MODÈLES EMPIRIQUES RELIANT LA COMPOSITION AU CARACTÈRE HOMOGÈNE/INHOMOGÈNE DES VERRES CP ET RLT

Le but de cette démarche est de déterminer si un verre, associé à une composition donnée, sera homogène ou non après trempe et refroidissement lent en température. Dans le cas d'une cristallisation, il est également recherché d'obtenir des prédictions sur la nature de la

phase cristalline formée (LaBO_3 et/ ou $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$). L'analyse de réponses catégorielles telles que l'homogénéité du verre (réponse non numérique continue) peut être effectuée par régression logistique ou réseau de neurones. Cependant, ces deux méthodes n'ont pas pu être appliquées dans cette étude en raison du volume important de données nécessaires à leur utilisation (largement supérieur aux données issues des caractérisations des 21 verres CP et RLT). Dans le but de pouvoir tout de même déterminer des tendances et des prédictions sur l'homogénéité des verres peralumineux, une approche qualitative basée par la résolution de modèles empiriques d'ordre un, obtenu par régression multilinéaire, a été entreprise. Le principe de cette démarche est décrit à la Figure 27.

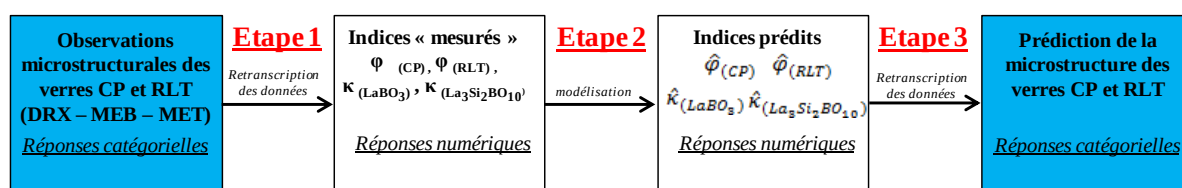


Figure 27 : Schéma descriptif du principe mis en place pour relier l'homogénéité des verres peralumineux coulés sur plaque et refroidis à 1°C/min à la composition.

Etape 1

Afin d'établir les relations mathématiques souhaitées, il a avant tout été nécessaire que les grandeurs observées (tendances à la séparation de phase et à la cristallisation) soient des grandeurs numériques et quantifiables. Il a de ce fait été indispensable d'établir une indexation de l'état d'homogénéité des échantillons permettant de retranscrire numériquement cette propriété. Ces grandeurs numériques, notées indices $\phi_{(CP)}$, $\phi_{(RLT)}$, $\kappa_{(LaBO_3)}$ et $\kappa_{(La_3Si_2BO_{10})}$, permettent de caractériser respectivement la tendance à la séparation de phases des verres CP et RLT ainsi que la tendance à la cristallisation des phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$.

Selon l'homogénéité des verres, chacun des indices $\phi_{(CP)}$ et $\phi_{(RLT)}$ est indexé d'une valeur égale à:

- **5,0** lorsque le verre est totalement homogène (échelle DRX – MEB – MET).
- **1,0** lorsque le verre présente une séparation de phases et que les hétérogénéités sont caractérisées par des tailles inférieures à 20 nm.
- **0,0** lorsque le verre présente une séparation de phases et que les hétérogénéités sont caractérisées par des tailles supérieures ou égales à 100 nm.

Selon l'homogénéité des verres, chacun des indices $\kappa_{(LaBO_3)}$ et $\kappa_{(La_3Si_2BO_{10})}$ est indexé d'une valeur égale à:

- **5,0** lorsque le verre RLT ne présente pas de cristaux (échelle DRX – MEB – MET).
- **1,0** lorsque le verre RLT présente une faible quantité de cristaux (non détectable par DRX mais visible au MEB).
- **0,0** lorsque le verre RLT présente une quantité de cristaux importante (détectable par DRX et MEB).

Par exemple :

- Un verre indexé par des indices $\kappa_{(\text{LaBO}_3)}$ et $\kappa_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})}$ respectivement égaux à 0,0 et 5,0 indique qu'il présente des cristaux LaBO_3 , mais pas de cristaux $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ après son refroidissement (échelle DRX – MEB – MET).
- Un verre indexé par des indices $\varphi_{(\text{RLT})}$, $\kappa_{(\text{LaBO}_3)}$ et $\kappa_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})}$ respectivement égaux à 0,0 ; 5,0 et 0,0 indique qu'il présente une séparation de phases, des cristaux de $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ mais pas de cristaux LaBO_3 après son refroidissement (échelle DRX – MEB – MET)

Remarque : Le choix numérique des valeurs (0 ; 1 et 5) des indices $\varphi_{(\text{CP})}$, $\varphi_{(\text{RLT})}$, $\kappa_{(\text{LaBO}_3)}$ et $\kappa_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})}$ est arbitraire mais permet de bien différencier les verres faiblement cristallisés/démixés de ceux qui le sont fortement.

Etape 2

L'homogénéité des verres CP et RLT étant désormais définie par 4 grandeurs numériques, il a été possible de la relier à la composition par le biais de 4 modèles polynomiaux d'ordre un :

- Le modèle nommé « Modèle $\varphi_{(\text{CP})}$ » caractérise la tendance à la séparation de phases des verres CP.
- Le modèle nommé « Modèle $\varphi_{(\text{RLT})}$ » caractérise la tendance à la séparation de phases des verres RLT.
- Le modèle nommé « Modèle $\kappa_{(\text{LaBO}_3)}$ » caractérise la tendance à la cristallisation de la phase LaBO_3 des verres RLT.
- Le modèle nommé « Modèle $\kappa_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})}$ » caractérise la tendance à la cristallisation de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ des verres RLT.

Les coefficients de chaque modèle ont été calculés par la méthode des moindres carrés (Tableau 19).

Indice	Coefficient	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃
Φ (CP)	bi	7,2	1,9	-27,6	-33,3	30,4	1,6	-45,6
	Incertitude	3,3	4,9	14,8	30,4	11,1	16,8	15,2
Φ (RLT)	bi	4,2	5,1	-41,3	-24,5	49,9	-16,6	-72,4
	Incertitude	3,4	5,0	15,2	31,2	11,4	17,2	15,6
κ (LaBO ₃)	bi	12,0	-4,3	-30,9	-1,8	24,1	-2,3	-42,6
	Incertitude	3,8	5,7	17,1	35,2	12,8	19,4	17,6
κ (La ₃ Si ₂ BO ₁₀)	bi	4,3	11,1	-31,8	-11,2	24,5	2,7	-35,2
	Incertitude	4,2	6,3	18,9	38,8	14,1	21,4	19,4

Tableau 19 : Coefficients des modèles et incertitudes associées. Les coefficients écrits en italiques indiquent que ceux-ci non pas de sens physique (incertitude du même ordre de grandeur ou supérieure au coefficient).

Les valeurs de ces coefficients permettent alors d'écrire les indices Φ (CP), Φ (RLT), κ (LaBO₃) et κ (La₃Si₂BO₁₀) en fonction de la composition d'un verre (Equations 18 – 21) :

$$\hat{\Phi}_{(CP)} = 7,2 * [SiO_2] + 1,9 * [B_2O_3] - 27,6 * [Na_2O] - 33,3 * [Li_2O] + 30,4 * [Al_2O_3] + 1,6 * [CaO] - 45,6 * [La_2O_3] \quad \text{Equation 18}$$

$$\hat{\Phi}_{(RLT)} = 4,2 * [SiO_2] + 5,1 * [B_2O_3] - 41,3 * [Na_2O] - 24,5 * [Li_2O] + 49,9 * [Al_2O_3] - 16,6 * [CaO] - 72,4 * [La_2O_3] \quad \text{Equation 19}$$

$$\hat{\kappa}_{(LaBO_3)} = 12,0 * [SiO_2] - 4,3 * [B_2O_3] - 30,9 * [Na_2O] - 1,8 * [Li_2O] + 24,1 * [Al_2O_3] - 2,3 * [CaO] - 42,6 * [La_2O_3] \quad \text{Equation 20}$$

$$\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})} = 4,3 * [SiO_2] + 11,1 * [B_2O_3] - 31,8 * [Na_2O] - 11,2 * [Li_2O] + 24,5 * [Al_2O_3] + 2,7 * [CaO] - 35,2 * [La_2O_3] \quad \text{Equation 21}$$

Avec $\hat{\Phi}_{(CP)}$, $\hat{\Phi}_{(RLT)}$, $\hat{\kappa}_{(LaBO_3)}$ et $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})}$: les valeurs prédites par les modèles (répertoriées au Les proportions des oxydes sont exprimées en pourcentage molaire.

Remarque 1: Dans un plan de mélange (comme c'est le cas pour la formulation d'une composition verrière), l'équation du modèle doit être composée *a minima* des 7 coefficients correspondants aux 7 oxydes de l'étude, il est impossible d'éliminer un terme de l'équation, même si celui-ci a une forte incertitude.

Remarque 2: A la différence des valeurs prédites, les réponses mesurées (indices Φ (CP), Φ (RLT), κ (LaBO₃) et κ (La₃Si₂BO₁₀)) n'étant pas des grandeurs continues, mais des grandeurs définies par trois paliers (0,0 ; 1,0 ; 5,0), les valeurs de R²_{aj} et Q² sont de ce fait peu représentatives de la qualité du modèle (les valeurs de R²_{aj} pour les indices Φ (CP), Φ (RLT), κ (LaBO₃) et κ (La₃Si₂BO₁₀) sont respectivement égales à 0,4 ; 0,7 ; 0,3 ; 0,2 et celles pour Q² respectivement égales à -0,3 ; 0,3 ; -0,7 ; -1,0). Les qualités descriptives et prédictives du modèle sont alors vérifiées en comparant si l'homogénéité prédite pour les verres de validation est en accord avec celle observée expérimentalement (Tableau 20).

Etape 3

Dans le but de déterminer si un verre est homogène ou non, il a été nécessaire de réassocier les valeurs numériques obtenues à l'état de la microstructure du verre. Il a tout particulièrement été important de déterminer la frontière entre le domaine des verres

homogènes et celui des verres hétérogènes, c'est-à-dire de définir à partir de quelle valeur des indices $\hat{\varphi}_{(CP)}$, $\hat{\varphi}_{(RLT)}$, $\hat{\kappa}_{(LaBO_3)}$ et $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})}$ le verre est prédit comme homogène ou hétérogène. Ces valeurs ont été définies et calculées comme étant égales à la somme entre la valeur maximale de l'indice correspondant à la présence d'hétérogénéités (1,0) et l'erreur associée au modèle.

Remarque : L'erreur du modèle est définie pour un intervalle de confiance de 90%, soit égale à 1,76*écart-type (la valeur de 1,76 est calculée à partir de la loi de Student).

Par conséquent :

- **Pour le modèle $\varphi_{(CP)}$ (tendance à la séparation de phases des verres CP) :**
 - Lorsque $\hat{\varphi}_{(CP)} \leq 2,7$ le verre CP sera considéré comme démixé (erreur du modèle égale à 1,7).
 - Lorsque $\hat{\varphi}_{(CP)} > 2,7$ le verre CP sera considéré comme homogène.
- **Pour le modèle $\varphi_{(RLT)}$ (tendance à la séparation de phases des verres RLT) :**
 - Lorsque $\hat{\varphi}_{(RLT)} \leq 2,7$ le verre RLT sera considéré comme démixé (erreur du modèle égale à 1,7).
 - Lorsque $\hat{\varphi}_{(RLT)} > 2,7$ le verre RLT sera considéré comme homogène.
- **Pour le modèle $\kappa_{(LaBO_3)}$ (tendance à la cristallisation de la phase $LaBO_3$):**
 - Lorsque $\hat{\kappa}_{(LaBO_3)} \leq 2,9$ le verre RLT sera considéré comme partiellement cristallisé. La phase cristalline étant $LaBO_3$ (erreur du modèle égale à 1,9).
 - Lorsque $\hat{\kappa}_{(LaBO_3)} > 2,9$ le verre RLT sera considéré comme homogène.
- **Pour le modèle $\kappa_{(La_3Si_2BO_{10})}$ (tendance à la cristallisation de la phase $La_3Si_2BO_{10}$):**
 - Lorsque $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})} \leq 3,1$ le verre RLT sera considéré comme partiellement cristallisé. La phase cristalline étant $La_3Si_2BO_{10}$ (erreur du modèle égale à 2,1).
 - Lorsque $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})} > 3,1$ le verre RLT sera considéré comme homogène.

Suivant ces critères, il est possible d'effectuer une prédiction sur l'homogénéité des quinze verres du plan d'expérience ainsi que des six verres de validation (Figure 28 et Tableau 20).

Verres	CP				RLT							
	Homogénéité (observation)	Homogénéité (prédiction)	Φ (CP) mesuré	Φ (CP) prédit	Homogénéité (observation)	Homogénéité (prédiction)	Φ (RLT) mesuré	Φ (RLT) prédit	$\kappa(\text{LaBO}_3)$ mesuré	$\kappa(\text{LaBO}_3)$ prédit	$\kappa(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})$ mesuré	$\kappa(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})$ prédit
Plex-1	H	H	5,0	4,8	H	H	5,0	5,1	5,0	4,1	5,0	5,3
Plex-2	H	H	5,0	3,8	H	H	5,0	2,8	5,0	4,0	5,0	4,0
Plex-3	H	H	5,0	3,5	SP (< 20 nm)	SP	1,0	1,2	5,0	4,4	5,0	3,2
Plex-4	H	H	5,0	6,6	H	H	5,0	6,8	5,0	7,1	5,0	6,1
Plex-5	H	H	5,0	4,7	H	H	5,0	4,0	5,0	5,1	5,0	4,4
Plex-6	SP (< 20 nm)	SP	1,0	2,1	SP (~200 nm) + LaBO ₃ + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	SP + LaBO ₃ + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	0,0	0,9	0,0	1,6	0,0	1,7
Plex-7	H	H	5,0	4,7	H	H	5,0	4,9	5,0	3,8	5,0	4,0
Plex-8	H	H	5,0	4,6	H	H	5,0	5,2	5,0	5,4	5,0	4,0
Plex-9	H	H	5,0	5,1	H	SP	5,0	4,6	5,0	5,5	5,0	5,3
Plex-10	SP (< 20 nm)	SP	1,0	2,3	SP (~200 nm) + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	SP + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	0,0	0,6	5,0	3,9	0,0	2,4
Plex-11	SP (< 20 nm)	SP	1,0	1,8	SP (~200 nm) + LaBO ₃	SP + LaBO ₃	0,0	1,0	0,0	1,8	5,0	3,8
Plex-12	H	H	5,0	3,9	H	H	5,0	4,5	5,0	3,8	5,0	5,3
Plex-13	H	H	5,0	4,9	H	H	5,0	4,9	5,0	5,3	5,0	4,7
Plex-14	H	H	5,0	5,9	H	H	5,0	5,7	5,0	4,9	5,0	6,5
Plex-15	H	H	5,0	4,3	H	H	5,0	3,8	5,0	4,4	5,0	4,4
Plex-V1	SP (~ 100 nm)	SP	0,0	2,4	SP (~200 nm) + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	SP + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	0,0	0,2	5,0	3,2	0,0	1,9
Plex-V2	H	H	5,0	3,6	H	H	5,0	3,1	5,0	3,0	5,0	4,7
Plex-V3	H	H	5,0	2,8	SP (~200 nm) + LaBO ₃ (ε)	SP + LaBO ₃	0,0	1,3	1,0	2,2	5,0	4,1
Plex-V4	H	H	5,0	4,8	H	H	5,0	4,3	5,0	4,2	5,0	5,0
Plex-V5	SP (< 20 nm)	SP	1,0	2,0	SP (~200 nm) + LaBO ₃	SP + LaBO ₃ + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	0,0	0,7	1,0	1,5	5,0	2,6
Plex-opt	H	H	5,0	4,1	H	H	5,0	3,8	5,0	4,4	5,0	4,7
Nombre de verres homogènes	16/21	16/21			14/21	14/21						

Tableau 20 : Bilan du caractère homogène/hétérogène des verres CP et RLT après caractérisations DRX – MEB - MET et prédictions des modèles $\Phi(\text{CP})$, $\Phi(\text{RLT})$, $\kappa(\text{LaBO}_3)$ et $\kappa(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})$ (caractérisant respectivement la tendance à la démixtion des verres CP et RLT et la tendance à la cristallisation des verres RLT des phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$). Sont notés en bleu les mesures expérimentales et en vert les prédictions des modèles. Le sigle « H » indique que le verre est homogène, le sigle « SP » indique que le verre présente une séparation de phases et (ε) indique que l'échantillon en question est faiblement cristallisé (cristaux non détectables en DRX mais visibles au MEB).

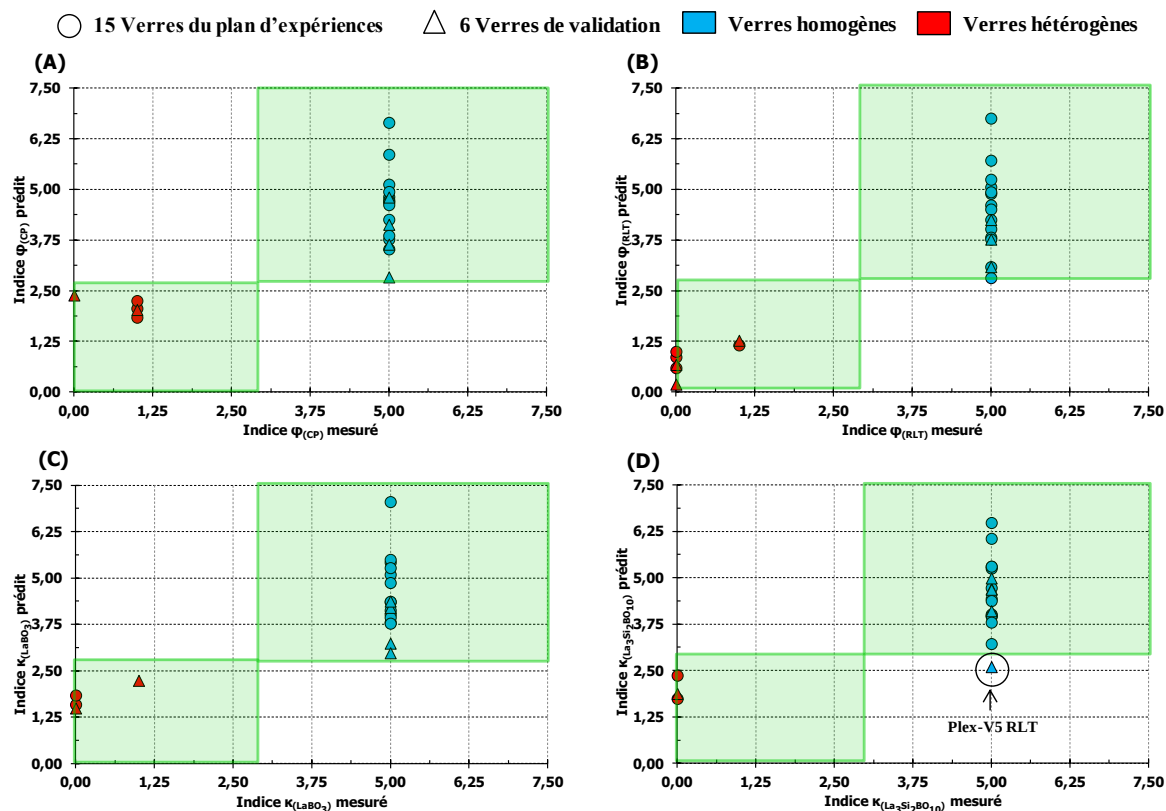


Figure 28 : Représentation graphique des indices d'homogénéité prévus par le modèle en fonction de ceux mesurés expérimentalement, avec : (A) : indice $\phi_{(CP)}$; (B) : indice $\phi_{(RLT)}$; (C) : $\kappa_{(LaBO_3)}$ et (D) : $\kappa_{(La_3Si_2BO_{10})}$. Les verres dans les encadrés verts mettent en évidence l'accord entre le modèle et les caractérisations expérimentales.

La Figure 28 et le Tableau 20 mettent en évidence les qualités descriptives et prédictives des modèles établis. En effet, tous les verres CP et RLT prévus comme homogènes par les modèles, le sont expérimentalement (16/21 pour les verres CP et 14/21 pour les verres RLT). Ces modèles permettent également de déterminer la nature des hétérogénéités susceptibles de se former dans la matrice (séparation de phases, cristallisation des phases $LaBO_3$ et $La_3Si_2BO_{10}$). Une seule différence d'homogénéité est à noter pour le verre Plex-V5 RLT, où le modèle prévoit en plus de la démixtion et de la phase $LaBO_3$ (observées expérimentalement), la cristallisation de la phase $La_3Si_2BO_{10}$ (non observée expérimentalement). Notons tout de même que la valeur de l'indice $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})}$ correspondant à cet échantillon est égale à 2,6, indiquant de ce fait que cet échantillon se situe à la limite entre le domaine de verres homogènes et le domaine de verres hétérogènes.

V.3. DISCUSSION RELATION COMPOSITION - HOMOGÉNÉITÉ DES VERRES CP ET RLT

V.3.1. *Relation composition - homogénéité des verres CP*

a) ANALYSE DE LA TRACE – EFFET DES OXYDES Na_2O , Li_2O , La_2O_3 ET Al_2O_3 SUR L'HOMOGÉNÉITÉ DES VERRES CP

La caractérisation de l'influence de la composition sur l'homogénéité des verres peralumineux coulés sur plaque a été rendu possible par l'analyse de la trace de la surface de réponse, déterminée par l'équation 18 (Figure 29 et Tableau 21).

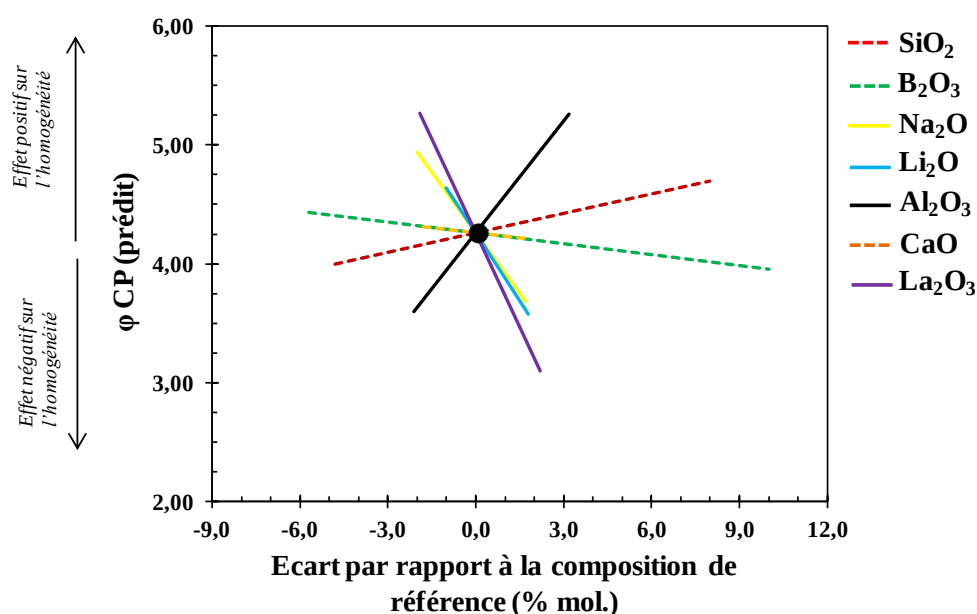


Figure 29 : Trace de la surface de réponse pour l'homogénéité des verres coulés sur plaque. Le centre du domaine expérimental (Plex-15) a été choisi comme composition de référence. Les traits en pointillés indiquent les oxydes où les incertitudes sont supérieures aux effets.

Oxyde	Variation (% molaire)	Pente	Incertitude
<i>SiO₂</i>	<i>[-4,8 – 8,0]</i>	+ 5,6	6,3
<i>B₂O₃</i>	<i>[-5,7 – 10,0]</i>	- 2,9	6,1
Na₂O	[-2,0 – 1,7]	- 33,9	15,8
Li₂O	[-1,0 – 1,7]	- 37,9	30,8
Al₂O₃	[-2,1 – 3,2]	+ 31,4	13,3
<i>CaO</i>	<i>[-1,8 – 1,8]</i>	- 2,7	17,5
La₂O₃	[-1,9 – 2,2]	- 52,9	16,2

Tableau 21 : Influence de la composition sur l'homogénéité des verres coulés sur plaque. Lorsque les oxydes sont écrits en italique, aucune interprétation sur la microstructure ne peut être déterminée (incertitude supérieure au coefficient). Les oxydes favorisant l'homogénéité des verres CP sont notés en vert et en rouge dans le cas contraire.

Les analyses de la Figure 29 et du Tableau 21 permettent de distinguer les oxydes les plus influents sur l'homogénéité des verres trempés :

- L'oxyde de terre rare (La_2O_3) et les oxydes alcalins (Na_2O et Li_2O) ont tendance à favoriser la démixtion. Compte tenu des incertitudes associées au modèle, il est impossible de classer ces facteurs selon leur degré d'importance.
- L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est le seul à favoriser l'homogénéité des verres trempés.

Les incertitudes des oxydes SiO_2 , B_2O_3 et CaO étant supérieures aux effets, il est impossible de dire si ces oxydes ont une influence positive ou négative sur l'homogénéité des verres coulés sur plaque.

b) APPORT DES VERRES DE VALIDATION POUR LA COMPRÉHENSION DE L'EFFET DE B_2O_3 , SiO_2 ET CaO

Nous avons tiré parti des verres de validation pour examiner le rôle de quelques oxydes pris individuellement en les comparant aux verres du plan d'expériences. En effet, certains verres de validation se distinguent uniquement par substitution d'un oxyde des verres du plan d'expériences (paragraphe II.2.4). Les comparaisons une à une des verres de validation ont permis d'une part de confirmer les premières tendances obtenues par l'analyse du modèle mathématique (effet positif d' Al_2O_3 et négatif de Na_2O , Li_2O et La_2O_3 sur l'homogénéité des verres trempés) et d'autre part, de statuer sur le rôle microstructural de SiO_2 , B_2O_3 et CaO (Tableau 22).

Substitution	Verres	Observations microstructurales	Effet de la substitution
[Al_2O_3] par [Na_2O] (4,8 % molaires)	Plex-1 CP	Homogène	Effet négatif
	Plex-V5 CP	Démixé	
[SiO_2] par [B_2O_3] (13 % molaires)	Plex-3 CP	Homogène	Pas d'effet
	Plex-V3 CP	Homogène	
[Na_2O] par [Li_2O] (2,4 % molaires)	Plex-V1 CP	Démixé	Pas d'effet
	Plex-10 CP	Démixé	
[Na_2O] par [CaO] (3,9 % molaires)	Plex-V1 CP	Demixé	Effet positif
	Plex-3 CP	Homogène	
[CaO] par [La_2O_3] (4,7 % molaires)	Plex-14 CP	Homogène	Pas d'effet
	Plex-V2 CP	Homogène	
[Na_2O] par [CaO] et [La_2O_3] (8 % molaires)	Plex-7 CP	Homogène	Pas d'effet
	Plex-V4 CP	Homogène	

Tableau 22 : Effet de différentes substitutions molaires sur l'homogénéité des verres coulés sur plaque.

Effet d'une substitution de SiO_2 par B_2O_3

La comparaison des verres Plex-3 CP et Plex-V3 CP indique que la substitution de SiO_2 par B_2O_3 ne n'a pas d'effet sur l'homogénéité des verres coulés sur plaque. Cette tendance a également été confirmée sur l'ensemble du domaine étudié.

Effet d'une substitution de Na_2O par CaO

L'effet d'une substitution d'oxyde d'alcalin par un oxyde d'alcalino-terreux sur la tendance à la démixtion a été déterminé en comparant la microstructure des verres Plex-V1 CP et Plex-3 CP (substitution de 3,9 % molaires de Na_2O par CaO). Cette substitution molaire ainsi que la représentation graphique (Figure 30) permettent de mettre en évidence l'importance du rapport Alc – Tx sur l'homogénéité des verres peralumineux ($\text{Alc} - \text{Tx} = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Li}_2\text{O}])$). En effet, seuls les verres associés à un bilan de charges⁽⁹⁾ supérieur à 35 et à un rapport Alc - Tx inférieur à 0,40 présentent une séparation de phases. Il est à noter que l'effet du calcium sur l'homogénéité des verres peralumineux est contraire à celui observé sur les verres peralcalins, où une séparation de phases est uniquement visible pour les verres riches en calcium¹¹. Cette différence microstructurale souligne le rôle structural du calcium au sein du domaine peralumineux, et notamment sa différence avec celui du sodium qu'il sera important d'approfondir (voir chapitre 4).

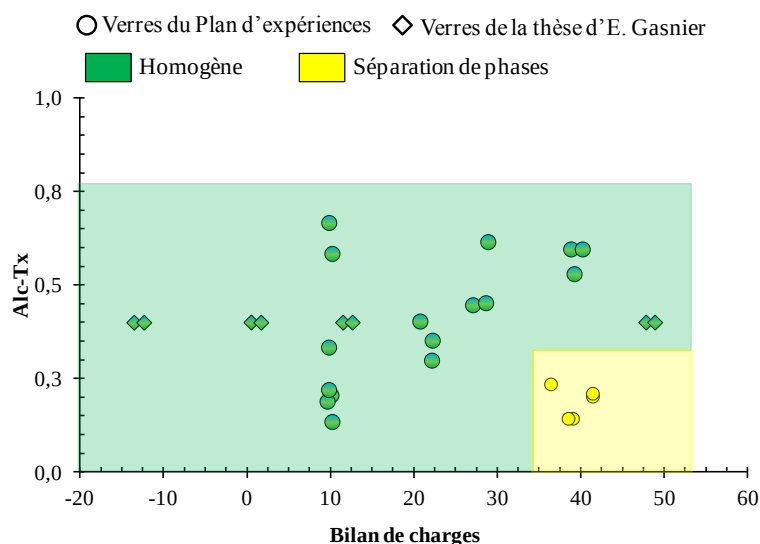


Figure 30 : Représentation du caractère homogène des verres coulés sur plaque en fonction du bilan de charges et du rapport Alc-Tx. Les verres des séries paramétriques B14Lax et B20Lax issus des travaux de thèse d'E. Gasnier ont également été ajoutés³.

⁽⁹⁾ : Pour rappel : le bilan de charges, dont ses conséquences sur la microstructure sont détaillées au chapitre 1, est défini par l'équation suivante : $\text{Bilan de charges} = 2 * [\text{Na}_2\text{O}] + 2 * [\text{CaO}] + 6 * [\text{TR}_2\text{O}_3] - 2 * \% \text{AlO}_4 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 * \% \text{BO}_4 * [\text{B}_2\text{O}_3]$.

c) COMPARAISON DU RÔLE DES OXYDES AVEC LES RÉSULTATS DE LA LITTÉRATURE

Les tendances déterminées par l'analyse du modèle mathématique corroborent les observations microstructurales de H. Li^{18,19,20}, où il a été montré que l'homogénéité des verres peralumineux dépend de la teneur en La_2O_3 et du rapport Rp (Figure 31) et par conséquent, des teneurs en Al_2O_3 , La_2O_3 et oxydes modificateurs.

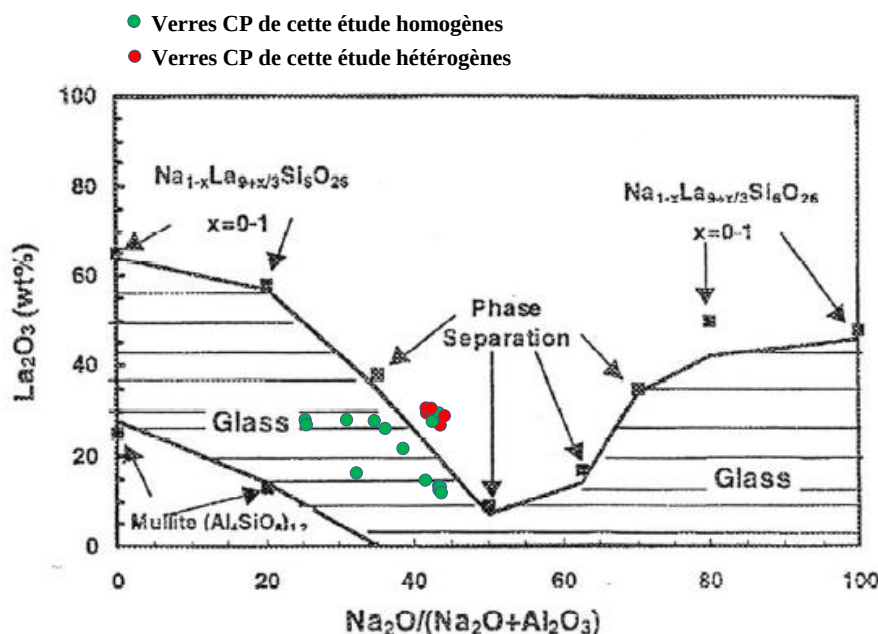


Figure 31 : Représentation sur le schéma de H. Li⁵ (verre de base $60\text{SiO}_2 - 15\text{B}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$ (% molaires)) des verres du plan d'expériences en fonction de leur teneur en La_2O_3 , de leur rapport Rp et de leur caractère homogène/hétérogène.

Sur les 21 verres coulés sur plaque caractérisés dans l'étude ci-présente, seuls trois ne sont pas en accord avec les résultats de H. Li (Figure 31) (cas des verres Plex-2 CP, Plex-3 CP et Plex-V3 CP). Ces différences, uniquement constatées pour des compositions caractérisées par une teneur en oxyde de terre rare égale à 8,0 % molaires et un rapport Rp supérieur à 0,40, pourraient être dues à deux raisons :

- **Le procédé d'élaboration des verres**, différent entre les deux études. En effet, dans l'étude de H. Li, la poudre d'oxyde La_2O_3 , est incorporée à la fritte de verre pré-élaborée, tandis que dans notre cas l'ensemble des oxydes est pesé, mélangé puis porté en température afin d'élaborer le verre en deux étapes (voir Annexe 2). Le broyage intervenant à la suite de la première élaboration permettrait, en améliorant la réactivité et l'homogénéité de la fonte, d'expliquer les différences microstructurales observées. Les températures d'élaboration (1450°C pour H. Li contre 1350°C dans notre cas) pourraient également expliquer ces différences (une température d'élaboration plus élevée permet une meilleure solubilité de l'oxyde de terre rare).

- **La nature des oxydes modificateurs/compensateurs de charges.** En effet, dans l'étude de H. Li, ces oxydes sont uniquement apportés par Na_2O alors qu'ils sont dans cette étude apportés par Na_2O , Li_2O et CaO . Or, l'analyse des verres de validation a mis en évidence que CaO a, par rapport à Na_2O , un impact positif sur la microstructure, pouvant expliquer ces écarts entre ces deux études.

Remarque : Aucune phase de type apatite $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ telle qu'observée par H. Li au sein de verres peralcalins et peralumineux n'a été mise en évidence dans cette étude.

V.3.2. Relation composition - homogénéité des verres RLT

a) ANALYSE DE LA TRACE – EFFET DES OXYDES Na_2O , La_2O_3 ET Al_2O_3 SUR L'HOMOGENÉITÉ DES VERRES RLT

L'effet de la composition sur l'homogénéité des verres refroidis lentement en température, à savoir sur la tendance à la démixtion et à la cristallisation des phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, a été déterminé via l'analyse de la trace de la surface de réponse (Figure 32 et Tableau 23).

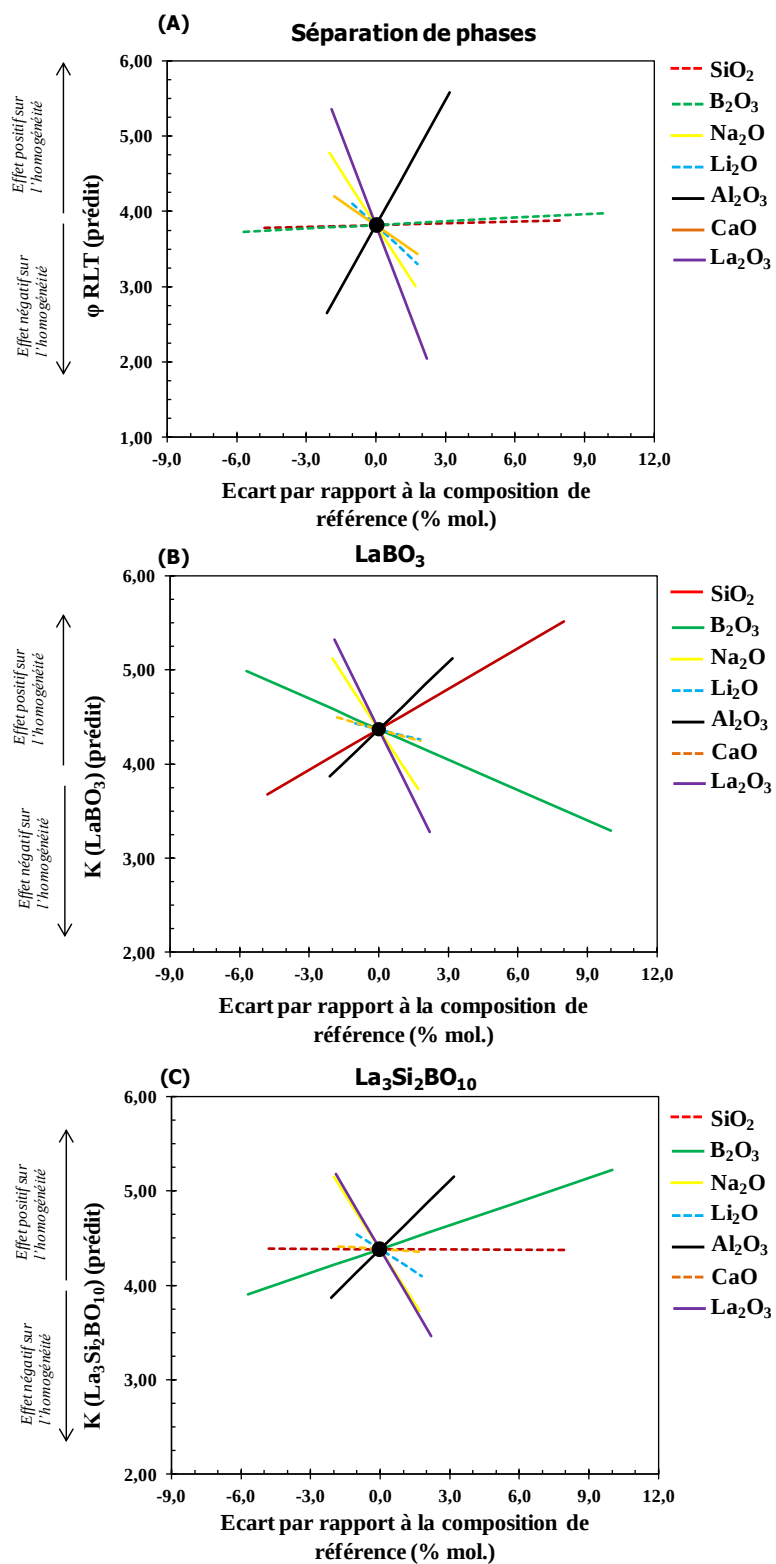


Figure 32 : Trace de la surface de réponse pour l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min, tendance à la séparation de phases (A), cristallisation de la phase LaBO_3 (B) et cristallisation de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (C). Le centre du domaine expérimental (Plex-15) a été choisi comme composition de référence. Les traits en pointillés indiquent les oxydes où les incertitudes sont supérieures aux effets.

Oxyde	Variation (% molaire)	Séparation de phases		Cristallisation LaBO ₃		Cristallisation La ₃ Si ₂ BO ₁₀	
		Pente	Incertitude	Pente	Incertitude	Pente	Incertitude
SiO ₂	[-4,8 – 8,0]	+ 0,95	6,41	+ 14,45	7,23	- 0,04	7,98
B ₂ O ₃	[-5,7 – 10,0]	+ 1,73	6,28	- 10,7	7,08	+ 8,48	7,81
Na ₂ O	[-2,0 – 1,7]	- 48,00	16,15	- 37,57	18,23	- 38,44	20,10
Li ₂ O	[-1,0 – 1,7]	- 28,54	31,47	- 6,17	35,52	- 15,74	39,17
Al ₂ O ₃	[-2,1 – 3,2]	+ 55,28	13,61	+ 23,63	15,36	+ 24,22	16,64
CaO	[-1,8 – 1,8]	- 21,07	17,89	- 6,92	20,19	- 1,68	22,27
La ₂ O ₃	[-1,9 – 2,2]	- 80,77	16,53	- 49,80	18,66	- 41,68	20,57

Tableau 23 : Effet de la composition sur l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min et incertitudes associées. Lorsque les oxydes sont écrits en italique, aucune interprétation sur la microstructure ne peut être déterminée (incertitude supérieure au coefficient). Les oxydes favorisant l'homogénéité des verres RLT sont notés en vert et en rouge dans le cas contraire

La formation de ces hétérogénéités (séparation de phases et cristallisation) semble globalement dépendre des mêmes facteurs. Ainsi les ajouts de Na₂O et de La₂O₃ ont pour effet de favoriser la démixtion et la tendance à la cristallisation des phases LaBO₃ et La₃Si₂BO₁₀, tandis que l'ajout d'Al₂O₃ a pour effet de rendre le verre homogène.

Les incertitudes associées aux oxydes SiO₂, B₂O₃, CaO et Li₂O étant bien souvent supérieures à leurs effets, il est impossible de déterminer l'influence de ces oxydes sur l'homogénéité des verres RLT via une simple analyse des modèles mathématiques.

Rappel : Le caractère homogène/hétérogène du verre est une grandeur non quantitative et donc non aisément modélisable. La démarche adoptée pour modéliser l'homogénéité des verres est une approche qualitative afin de donner des tendances, malgré des incertitudes élevées sur certains oxydes tels que Li₂O et CaO.

b) APPORT DES VERRES DE VALIDATION POUR LA COMPRÉHENSION DE L'EFFET DE B₂O₃, SiO₂ ET CaO

Le rôle microstructural des oxydes SiO₂, B₂O₃, CaO et Li₂O a été déterminé en comparant la microstructure des verres de validation (Tableau 24).

Substitution	Verres	Observations microstructurales	Effet de la substitution sur l'homogénéité
[Al ₂ O ₃] par [Na ₂ O] (4,8 % molaires)	Plex-1 RLT	Homogène	Effet défavorable (cristallisation de la phase LaBO ₃ et démixtion)
	Plex-V5 RLT	Démixé (~ 200 nm) + LaBO ₃	
[SiO ₂] par [B ₂ O ₃] (13 % molaires)	Plex-3 RLT	Démixé (< 20 nm)	Effet défavorable (cristallisation de la phase LaBO ₃)
	Plex-V3 RLT	Démixé (< 20 nm) + LaBO ₃ (ε)	
[Na ₂ O] par [Li ₂ O] (2,4 % molaires)	Plex-V1 RLT	Démixé (~ 200 nm) + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	Pas d'effet
	Plex-10 RLT	Démixé (~ 200 nm) + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	
[Na ₂ O] par [CaO] (3,9 % molaires)	Plex-V1 RLT	Démixé (~ 200 nm) + La ₃ Si ₂ BO ₁₀	Effet favorable
	Plex-3 RLT	Démixé (< 20 nm)	
[CaO] par [La ₂ O ₃] (4,7 % molaires)	Plex-14 RLT	Homogène	Pas d'effet
	Plex-V2 RLT	Homogène	
[Na ₂ O] par [CaO] et [La ₂ O ₃] (8 % molaires)	Plex-7 RLT	Homogène	Pas d'effet
	Plex-V4 RLT	Homogène	

Tableau 24 : Effet de différentes substitutions molaires sur l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min.

Effet d'une substitution de Na₂O par Li₂O

En l'absence de différence microstructurale entre les échantillons Plex-10 RLT et Plex-V1 RLT (substitution de 2,4 moles de Na₂O par Li₂O), on peut émettre l'hypothèse que l'oxyde de lithium a, pour des gammes de variation propres à cette étude ($[Li_2O]_{max} \leq 3,0$ % molaires), le même effet sur la microstructure que l'oxyde de sodium, à savoir celui de favoriser la formation d'hétérogénéités au sein de la matrice vitreuse.

Effet d'une substitution de Na₂O par CaO

Comme pour les verres coulés sur plaque, la substitution de Na₂O par CaO semble avoir un effet positif sur l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min (le verre riche en calcium (Plex-3 RLT) n'est pas cristallisé et présente une faible séparation de phases (taille des domaines inférieure à 20 nm), tandis que le verre riche en sodium (Plex-V1 RLT) est cristallisé (phase La₃Si₂BO₁₀) et présente une séparation de phases plus importante (taille des domaines supérieure à 200 nm).

Effet du bilan de charges et d'une substitution de SiO₂ par B₂O₃

Déjà identifié comme un paramètre clef sur l'homogénéité des verres coulés sur plaque, le bilan de charges est également le facteur gouvernant l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min. En effet, la Figure 33, représentant l'homogénéité des verres RLT en fonction du

bilan de charges et du rapport atomique Si/B, met en évidence la présence de quatre domaines distincts en termes de microstructure.

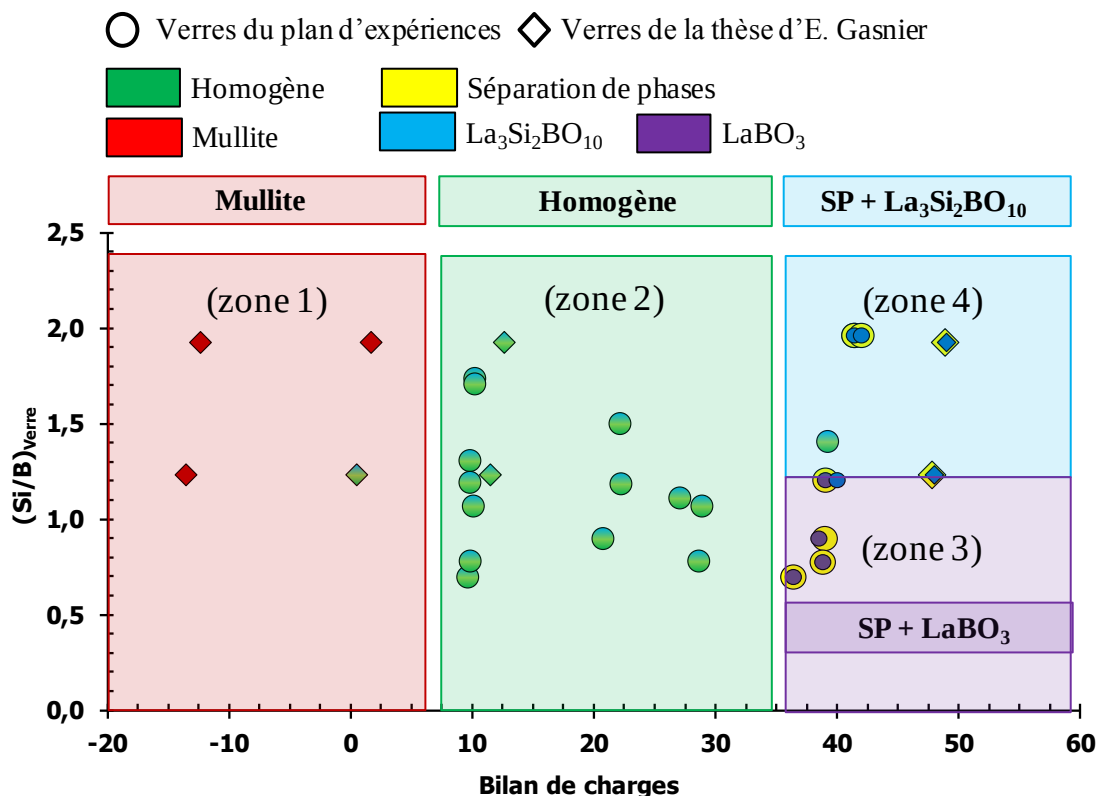


Figure 33 : Représentation graphique de l'homogénéité des verres peralumineux RLT en fonction du bilan de charges et du rapport atomique Si/B du verre parent. Les verres des séries paramétriques B14Lax et B20Lax issus des travaux de thèse d'E. Gasnier ont également été ajoutés³.

Ainsi :

- **Lorsque le bilan de charges est négatif**, c'est-à-dire lorsque le nombre de charges positives apportées par les différents cations (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+}) est insuffisant pour compenser les entités AlO_4 et BO_4 , le réseau est instable et tend vers la cristallisation de la mullite (zone (1) à la Figure 33). Il est à noter que la phase mullite a uniquement été observée lors de l'étude de E. Gasnier³ et non pour les 21 verres du plan d'expériences. L'absence de cette phase cristalline confirmerait ainsi l'adéquation des contraintes relationnelles CR4 et CR5 instaurées au paragraphe II.2.1.
- **Lorsque le bilan de charges est positif et plus précisément quand celui-ci est compris entre 10 et 35**, tous les verres peralumineux sont homogènes à l'échelle du nanomètre. En effet, ces verres ne présentent ni séparation de phases, ni cristallisation (zone (2) à la Figure 33).

- **Lorsque le bilan de charges est supérieur à 35**, tous les verres, à l'exception du verre Plex-2 RLT, présentent une démixtion entre une phase enrichie en bore et en terres rares et une phase enrichie en silicium. Par ailleurs, à l'exception des verres Plex-2 RLT et Plex-3 RLT, tous les verres associés à un bilan de charges supérieur à 35, présentent également une cristallisation. La nature de ces phases cristallines semble dépendre du rapport atomique Si/B du verre parent.
 - **Lorsque $\text{Si/B} \leq 1,20$** , la phase cristalline est de type borate de lanthane LaBO_3 (zone (3) à la Figure 33). Il est à noter que cette phase n'a jamais été observée lors des travaux de thèse d'E. Gasnier, où le rapport Si/B était toujours supérieur à 1,20.
 - **Lorsque $\text{Si/B} \geq 1,20$** , la phase cristalline détectée est de même nature que celle déjà observée par E. Gasnier pour des compositions similaires, à savoir la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (zone (4) à la Figure 33). Il est également intéressant de noter que contrairement aux études menées sur les verres peralcalins ou peralumineux par Li et al., aucune phase de type apatite n'a été observée.

V.3.3. Bilan sur le caractère homogène des verres peralumineux CP et RLT

L'homogénéité des verres peralumineux coulés sur plaque et refroidis lentement en température ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) a été étudiée à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique.

Cette étude a montré que les verres peralumineux permettent d'incorporer d'importantes teneurs en La_2O_3 (allant jusqu'à 8,0 % molaires), tout en étant homogènes après trempe et refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$. A titre de comparaison, les verres peralcalins cristallisent dès que la teneur en TR_2O_3 excède 3,56% molaires (cristallisation de la phase apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)¹⁰.

A 8,0 % molaires en La_2O_3 , un risque de séparation de phases et de cristallisation (LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$) est à noter au sein des verres peralumineux. L'analyse des modèles mathématiques ainsi que les approches par substitutions molaires ont permis d'identifier quels sont les facteurs qui impactent le plus la microstructure de ces verres (Figure 34).

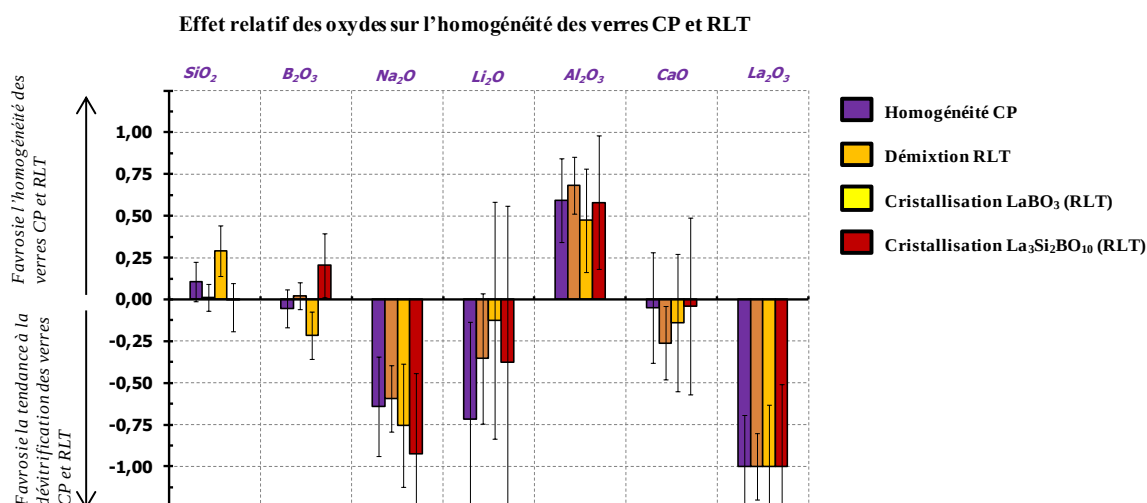


Figure 34 : Effet de la composition sur l'homogénéité des verres peralumineux CP et RLT. L'effet le plus important (celui de La_2O_3) a été fixé à 100% et les ceux des autres oxydes normalisés en fonction de cette valeur.

L'oxyde de lanthane apparaît comme le facteur le plus pénalisant en termes d'homogénéité. Par ailleurs, afin d'élaborer des verres peralumineux riches en terres rares, il est préférable non seulement, de limiter la teneur en oxydes modificateurs au profit de celle en alumine mais également, de favoriser les alcalino-terreux aux alcalins (effets contraires à ceux identifiés dans le domaine peralcalin). De façon plus générale, ces tendances mettent en évidence que l'homogénéité des verres CP et RLT est gouvernée par la valeur du bilan de charges et que la nature des phases cristallines dépend quant à elle, du rapport Si/B du verre (Figure 30, Figure 33).

Dans le but de mieux comprendre ces différences microstructurales et notamment de mieux appréhender l'évolution de la microstructure des verres peralumineux en fonction de la composition, il apparaît essentiel de mieux identifier le rôle structural des cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} au sein des matrices peralumineuses (chapitre 4).

V.4. APPORT DES TRAITEMENTS THERMIQUES ISOTHERMES

Afin de mieux appréhender les phénomènes de démixtion et de cristallisation pouvant survenir au sein du domaine expérimental, des traitements thermiques isothermes de 24 heures ont été réalisés pour tous les verres présentant des phénomènes de cristallisation (T_C et T_N).

Remarque 1: Les échantillons traités thermiquement sont des échantillons de verres coulés sur plaque, ils ont ensuite été introduit et sortis à chaud (trempés dans de l'eau).

Remarque 2: Aucun traitement thermique n'a été effectué pour les verres de validation.

L'ensemble des caractérisations DRX et MEB des échantillons traités thermiquement est synthétisé au Tableau 25 et représenté à la Figure 35.

Echantillon	Température de traitement thermique (24h)	Cristallisation (DRX- MEB)	SP (MEB)
Plex 2	$T_C = 1055^\circ\text{C}$	$\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$	Non
Plex 3	$T_C = 985^\circ\text{C}$	$\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$	Non
Plex 5	$T_C = 1008^\circ\text{C}$	LaBSiO_5	Non
Plex 6	$T_C = 885^\circ\text{C}$	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (ϵ)	Non
	$T_C = 1050^\circ\text{C}$	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (ϵ)	Non
	$T_N = 1133^\circ\text{C}$	$\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$	Non
Plex 10	$T_C = 946^\circ\text{C}$	$\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$	Non
	$T_N = 1142^\circ\text{C}$	$\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$	Non
Plex 11	$T_C = 900^\circ\text{C}$	$\text{LaBO}_3 + \text{LaBSiO}_5$ (ϵ)	Non
	$T_N = 1020^\circ\text{C}$	LaBSiO_5	Non

Tableau 25 : Bilan des caractérisations microstructurales des verres traités thermiquement. Avec T_C : la température de cristallisation déterminée par DSC ; T_N : la température à partir de laquelle le comportement rhéologique de la fonte devient non-newtonien (déterminée par rhéomètre). L'indexation « ϵ » d'une phase cristalline indique que celle-ci est minoritaire. Le sigle « SP » indique si une séparation de phases est visible à l'échelle du MEB.

Tous les verres présentant un pic de cristallisation en DSC sont cristallisés après un traitement thermique isotherme de 24 heures. Les analyses DRX ont montré que trois phases cristallines sont susceptibles de se former au sein du domaine expérimental : les phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (déjà observées et caractérisées au paragraphe V.1.3) ainsi qu'une phase de type LaBSiO_5 . Notons que la présence de la phase LaBSiO_5 n'avait jamais été observée dans ce domaine de composition. Deux hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer la présence de cette phase (observée uniquement après des traitements thermiques et non après un refroidissement lent à $1^\circ\text{C}/\text{min}$) :

- La phase LaBSiO_5 pourrait être caractérisée par une cinétique de cristallisation plus faible que celles des phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ et seul un traitement isotherme de 24 heures permettrait sa formation.
- La phase LaBSiO_5 pourrait être un intermédiaire réactionnel, se formant et disparaissant au cours du refroidissement du verre.

Le domaine de formation de ces phases cristallines est représenté à la Figure 35 en fonction de la température de recuit isotherme et du rapport atomique Si/B du verre parent.

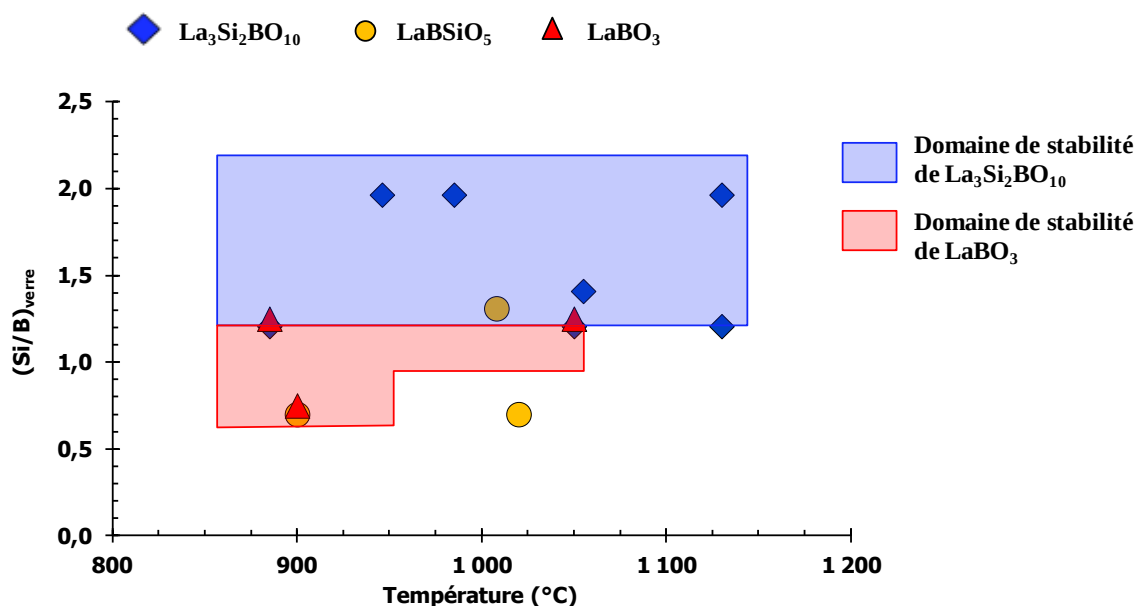


Figure 35 : Domaines de stabilité des phases cristallines $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, LaBO_3 et LaBSiO_5 après traitement thermique isotherme.

Cette représentation graphique indique que la première phase cristalline susceptible de se former au cours du refroidissement de la fonte est la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ($T_{\text{cristallisation}} \leq 1140^\circ\text{C}$). Les phases LaBO_3 et LaBSiO_5 se forment quant à elles à des températures inférieures, aux alentours de 1050°C . La nature des phases cristallines dépend de la composition du verre parent et notamment de son rapport atomique Si/B . Comme pour la cristallisation à l'issue d'un refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, pour des rapports Si/B élevés ($\text{Si/B} \geq 1,5$), seule la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ est susceptible de se former, tandis que pour des rapports Si/B faibles ($\text{Si/B} \leq 1,0$), seules les phases cristallines LaBO_3 et LaBSiO_5 se forment. Pour des rapports intermédiaires ($\text{Si/B} \approx 1,3$), les trois phases cristallines peuvent se former.

Il est également intéressant de remarquer que si des compositions de verres associées à un bilan de charges élevé sont homogènes à l'issue d'un refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (cas du Plex-2 par exemple), après un traitement thermique de 24 heures, tous les verres associés à un bilan de charges supérieur à 35 sont cristallisés. Ainsi, si augmenter le rapport $\text{Alc} - \text{Tx}$ permet de favoriser l'homogénéité des verres RLT, le système cristallise finalement dans des conditions très pénalisantes telles que des traitements thermiques isothermes de 24 heures.

Les observations au MEB de ces échantillons ont également mis en évidence l'absence de démixtion pour tous les verres traités thermiquement (résolution du micromètre). Notons que ce résultat est surprenant, car c'est la première fois au sein du domaine expérimental que

la cristallisation n'est pas accompagnée d'une séparation de phases. Deux raisons pourraient l'expliquer :

- Le domaine de température où la séparation de phases se forme est supérieur à celui où les traitements thermiques ont été réalisés.
- Les domaines séparés sont des hétérogénéités instables dont la taille tend à diminuer avec le temps jusqu'à disparaître au profit des cristaux.

Au vu des résultats précédemment établis au paragraphe V.1.3, montrant que les cristaux ne naissent pas des domaines séparés, l'absence de séparation de phases pour les échantillons traités thermiquement serait à relier à la première hypothèse (séparation de phases intervenant à haute température). Une étude *in situ* en température telle qu'une observation au MEB environnemental permettrait de le confirmer.

VI. CONCLUSION

La méthodologie par plan d'expériences s'est révélée tout particulièrement adaptée pour identifier et quantifier le rôle de chaque oxyde sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux telles que la T_g , la viscosité et la microstructure des verres CP et RLT (Figure 36).

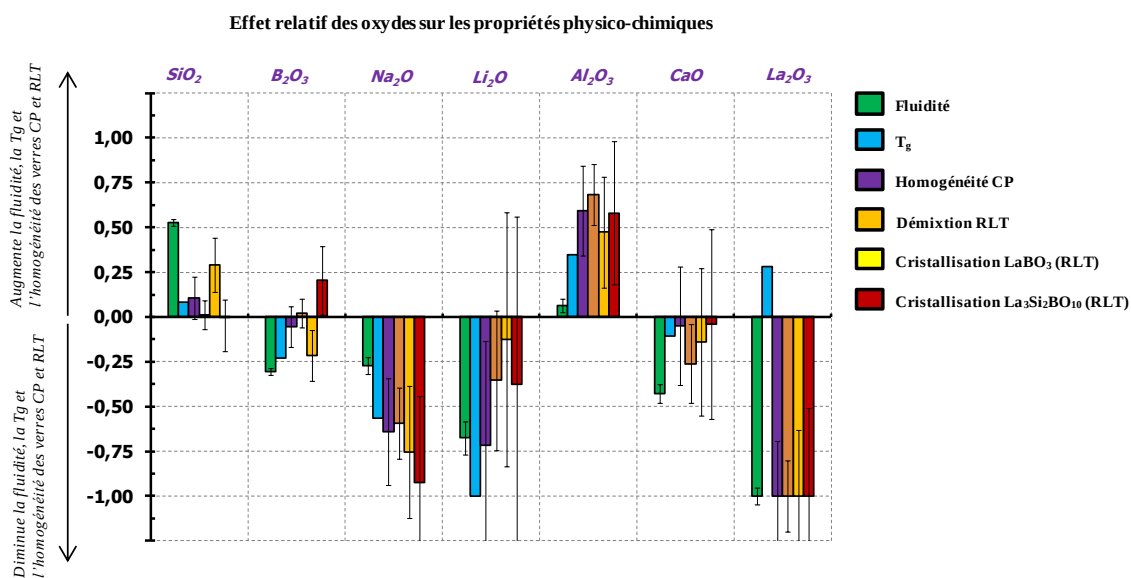


Figure 36 : Effet de la composition sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux. Pour chaque propriété, les effets les plus importants ont été fixés à 1,0 et les autres normalisés en fonction.

Les résultats ainsi obtenus ont permis d'apporter des éléments de réponse aux interrogations initiales, et notamment de déterminer si les ajouts d'oxydes d'alcalin,

d'alcalino-terreux, de bore et de terre rare permettent d'optimiser la formulation des verres peralumineux. Ainsi :

- **Les oxydes modificateurs (Na_2O , Li_2O et CaO)** permettent bien de fluidifier la fonte. Toutefois, cet effet, et plus particulièrement celui du sodium, est moins significatif que dans le domaine peralcalin. Des différences structurales entre ces cations (pouvant adopter un rôle plus ou moins de modificateur ou de compensateur selon leur nature) pourraient non seulement être à l'origine de ces écarts et à l'absence d'effet alcalin mixte, mais également expliquer pourquoi la substitution de Na_2O par CaO favorise l'homogénéité des verres peralumineux (le rôle structural de Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} , sera analysé au chapitre 4). Par ailleurs, en favorisant la formation d'hétérogénéités telles que la démixtion et la cristallisation des phases LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, l'ajout de ces oxydes devra être tout particulièrement contrôlé lors de la recherche d'une composition optimale (chapitre 4).
- **L'oxyde de bore** a relativement peu d'effets sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux. Ceci constitue une surprise par rapport à nos connaissances préalables sur les données des verres peralcalins. Par conséquent, l'augmentation de sa teneur ne peut pas être envisagée comme seule et unique voie pour optimiser la formulation des verres peralumineux. En revanche, la substitution de SiO_2 par B_2O_3 apparaît, en fluidifiant la fonte sans pour autant impacter la microstructure, comme une solution probante.
- **L'ajout d'oxyde de lanthane** à la formulation apparaît quant à elle être une excellente option pour parvenir à notre objectif, à savoir optimiser la formulation des verres peralumineux. En effet, La_2O_3 est l'oxyde le plus influant sur la fluidité de la fonte (l'ajout d'une mole de cet oxyde permet d'abaisser la viscosité de 21,9%). Par ailleurs, son incorporation permet, en augmentant T_g , de limiter le risque de cristallisation pouvant intervenir lors du stockage du colis de verre. Toutefois, cet élément est aussi celui qui affecte le plus la microstructure des verres peralumineux, et dès lors que sa teneur est supérieure ou égale à 8,0% molaires, des phénomènes de séparation de phases ainsi que de cristallisation (LaBO_3 et $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$) sont susceptibles de se former.
- **L'oxyde d'aluminium** permet, en limitant la valeur du bilan de charges (défini comme le facteur clef sur la tendance à la dévitrification), de stabiliser le réseau vitreux et de formuler des verres homogènes à l'échelle nanométrique. Par ailleurs, en augmentant peu la viscosité, l'ajout d'alumine apparaît comme un élément essentiel à l'optimisation de la formulation. En effet, il permet d'augmenter la teneur en éléments fondants tels que La_2O_3 et Li_2O tout en garantissant un verre stable thermiquement.

Les modélisations empiriques des propriétés physico-chimiques des verres peralumineux permettent dorénavant, en disposant de nouvelles contraintes liées à la viscosité, la température de transition vitreuse T_g et le caractère homogène/hétérogène des matrices, de déterminer des domaines optimaux de composition. Le choix de ces domaines ainsi que la sélection de nouvelles contraintes seront explicités au chapitre 4.

VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Expérimentique, F. Louvet, and L. Delplanque, *Les plans d'expériences: une approche pragmatique et illustrée*. (Expérimentique, 2005).
- 2 J. Goupy, *Introduction aux plans d'expériences: avec applications*. (Dunod, 2013).
- 3 Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "*Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs*", 2013.
- 4 Tony Chave, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, "*Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle*", 2007.
- 5 H. Liyu, J-D. Vienna, M-J. Schweiger, and J-V. Crum, *Ceram. Trans.* **87**, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries **189** (1) (1998).
- 6 V.V. Fedorov, *Theory of optimal experiments*. (Academic Press, 1972).
- 7 Christine M. Anderson-Cook, Connie M. Borror, and Douglas C. Montgomery, "Response surface design evaluation and comparison," *Journal of Statistical Planning and Inference* **139** (2), 629-641 (2009).
- 8 Greg F. Piepel, "Discussion of "Response surface design evaluation and comparison" by C.M. Anderson-Cook, C.M. Borror, and D.C. Montgomery," *Journal of Statistical Planning and Inference* **139** (2), 653-656 (2009).
- 9 J.A. Cornell, *A Primer on Experiments with Mixtures*. (Wiley, 2011).
- 10 Isabelle Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*", 2004.
- 11 Arnaud Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare*", 2007.
- 12 Hideki Maekawa, Takashi Maekawa, Katsuyuki Kawamura, and Toshio Yokokawa, "The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids* **127** (1), 53-64 (1991).
- 13 J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* **1** (3), 235-261 (1969).
- 14 A. Dietzel, *Z. Electrochem* **48** (1942).
- 15 H. Scholze and J.L. Dû, *Le Verre: nature, structure et propriétés*. (1969).
- 16 Anne-Marie Lejeune and Pascal Richet, "Rheology of crystal-bearing silicate melts: An experimental study at high viscosities," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **100** (B3), 4215-4229 (1995).
- 17 Pavel Hrma, Benjamin M. Arrigoni, and Michael J. Schweiger, "Viscosity of many-component glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (14-15), 891-902 (2009).
- 18 Liyu Li, Hong Li, Maoxu Qian, and Denis M. Strachan, "Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **283** (1-3), 237-245 (2001); Liyu Li, Denis M. Strachan, Hong Li, Linda L. Davis, and Maoxu Qian, "Crystallization of gadolinium- and lanthanum-containing phases from sodium aluminoborosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **272** (1), 46-56 (2000).
- 19 Maoxu Qian, Liyu Li, Hong Li, and Denis M. Strachan, "Partitioning of gadolinium and its induced phase separation in sodium-aluminoborosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **333** (1), 1-15 (2004).
- 20 Yahong Zhang, Alexandra Navrotsky, Hong Li, Liyu Li, Linda L. Davis, and Denis M. Strachan, "Energetics of dissolution of Gd₂O₃ and HfO₂ in sodium aluminoborosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **296** (1-2), 93-101 (2001).
- 21 E. V. Shvanskii, N. I. Leonyuk, G. Bocelli, and L. Righi, "Crystallization and Structural Characteristics of New Borosilicates," *Journal of Solid State Chemistry* **154** (1), 312-316 (2000).

Chapitre 4.

Etude du rôle structural des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} dans les verres peralumineux – Définition d'un domaine optimisé de composition

I. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DES SÉRIES CaX ET NaX.....	143
I.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES.....	143
I.2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE CaX.....	144
I.3. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE NaX	147
I.4. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DES SÉRIES CaX ET NaX.....	151
I.5. BILAN MICROSTRUCTURAL ET STRUCTURAL SUR LES SÉRIES CaX ET NaX.....	161
II. DÉFINITION D'UN DOMAINE OPTIMISÉ DE COMPOSITION.....	163
II.1. OBJECTIF ET MÉTHODE APPLIQUÉE	163
II.2. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE HOMOGÈNE.....	164
II.3. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE FLUIDE.....	166
II.4. BILAN SUR LE NOUVEAU DOMAINE DE COMPOSITION DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS	169
III. CONCLUSION	172
IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	174

Chapitre 4.

Etude du rôle structural des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} dans les verres peralumineux – Définition d'un domaine optimisé de composition

Nous avons vu au chapitre 3 que les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux dépendent principalement de la teneur en La_2O_3 et Al_2O_3 . Il a également été montré que ces propriétés physico-chimiques dépendent de la nature des ions modificateurs (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+}).

La première partie de ce chapitre a pour but d'une part, de mettre en exergue les effets du sodium, lithium et calcium sur la microstructure et d'autre part, d'apporter des éléments de compréhension sur l'organisation structurale des verres peralumineux. Il a particulièrement été recherché de mieux déterminer les rôles structuraux des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} au sein de ces matrices, et plus particulièrement de déterminer les éventuelles spécificités par rapport aux verres peralcalins. Pour ce faire, deux séries de verres ont été étudiées par DRX – MEB – MET et spectroscopie RMN ^{27}Al , ^{23}Na , ^{11}B , ^{29}Si MAS : l'une où Na_2O a été substitué par CaO et l'autre où Li_2O a été substitué par Na_2O .

En fonction de l'ensemble des données acquises (chapitres 3 et 4), une deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la proposition de nouvelles contraintes permettant de délimiter un domaine optimal de composition en termes de viscosité, T_g et microstructure (rappelons que la durabilité chimique des verres peralumineux n'a pas été modélisée dans cette étude).

I. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DES SÉRIES CaX ET NaX

I.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES

Deux séries de verres simplifiés ont été choisies. Elles sont toutes deux basées sur la composition du verre Plex-15 (le centre du domaine) afin de mieux identifier le rôle microstructural et structural de Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} au sein de notre domaine d'étude :

- **La série « CaX » :** cette série a été obtenue en substituant progressivement et à charge constante les ions sodium par les ions calcium dans une matrice à six oxydes, sans Li_2O . Le rapport molaire $\text{CaX} = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ varie de 0 à 1, soit une substitution de 0 à 10,8 % molaires, la teneur en Li_2O ayant été fixée à zéro.
- **La série NaX :** cette série a été obtenue en substituant progressivement et à charge constante les ions lithium par les ions sodium. Le rapport molaire $\text{NaX} = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ varie de 0 à 1, soit une substitution de 0 à 7,0 % molaires. A noter que la teneur en CaO est fixée à 3,8 % molaires, c'est-à-dire que le rapport [Alcalino-terreux] / [Alcalins] est toujours égal à 0,35.

Les compositions molaires de ces séries sont indiquées au Tableau 1 et Tableau 2.

Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	La_2O_3
Ca0,00	46,80	19,70	10,80	0,00	16,80	0,00	5,80
Ca0,25	46,80	19,70	8,10	0,00	16,80	2,70	5,80
Ca0,50	46,80	19,70	5,40	0,00	16,80	5,40	5,80
Ca0,75	46,80	19,70	2,70	0,00	16,80	8,10	5,80
Ca1,00	46,80	19,70	0,00	0,00	16,80	10,80	5,80

Tableau 1 : Compositions molaires des verres de la série CaX.

Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	La_2O_3
Na0,00	46,80	19,70	0,00	7,00	16,80	3,80	5,80
Na0,25	46,80	19,70	1,75	5,25	16,80	3,80	5,80
Na0,50	46,80	19,70	3,50	3,50	16,80	3,80	5,80
Na0,75	46,80	19,70	5,25	1,75	16,80	3,80	5,80
Na0,86	46,80	19,70	6,00	1,00	16,80	3,80	5,80
Na1,00	46,80	19,70	7,00	0,00	16,80	3,80	5,80

Tableau 2 : Compositions molaires des verres de la série NaX. Le verre Na0,86 correspond au verre Plex-15 (centre du domaine expérimental).

Les verres ont tous été élaborés en four à moufle à 1350°C, sans agitation et en deux fusions successives, selon le protocole détaillé en Annexe 2.

Remarque : Les verres Ca0,00 ; Ca0,75 ; Ca1,00, Na0,00 ; Na0,25 et Na0,50 sont extérieurs au domaine expérimental défini au chapitre 3 (paragraphe II.2), notamment en raison de leur teneur en Li_2O et CaO .

I.2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE CaX

I.2.1. Etude de la microstructure des verres CaX coulés sur plaque

Après trempe, les verres sont translucides à l'œil nu et les analyses DRX mettent en évidence le caractère amorphe de ces verres. Les observations MEB (Figure 1) amènent à

considérer le caractère homogène de ces verres avec cependant quelques réserves compte-tenu de la présence de bandes de contraste plus clair enrichies en lanthane, déjà observées pour plusieurs verres du plan d'expériences au chapitre 3 (chapitre 3, paragraphe V.1.1).

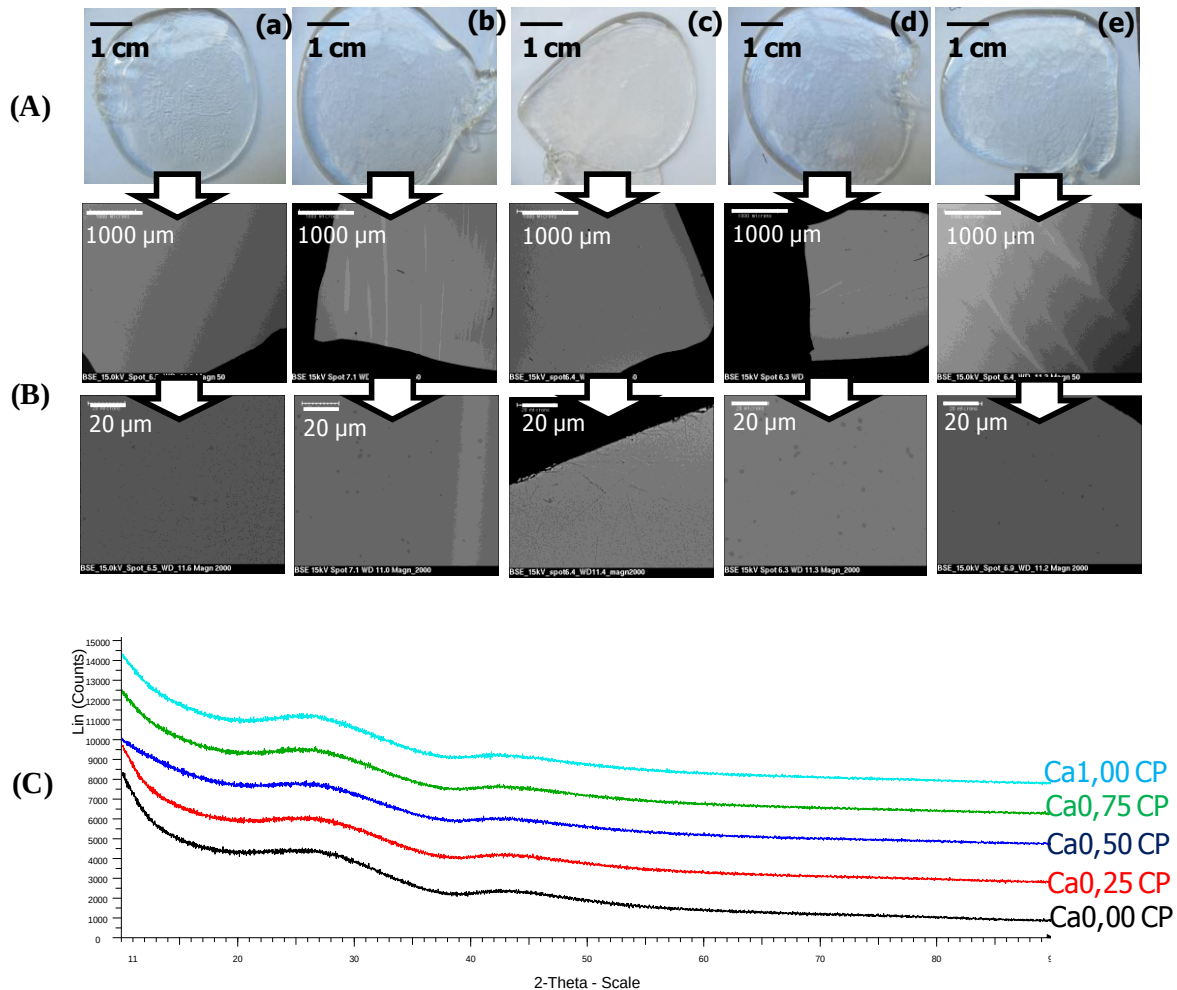


Figure 1 : Caractérisations microstructurales des verres coulés sur plaque de la série CaX : (a) : Ca0,00 ; (b) Ca0,25 ; (c) : Ca0,50 ; (d) : Ca0,75 et (e) : Ca1,00. Avec (A) : Observations macroscopiques ; (B) Observations MEB (électrons rétrodiffusés) ; (C) : Diffractogrammes des rayons X.

I.2.2. Etude de la microstructure des verres CaX refroidis à 1°C/min

A l'issue d'un refroidissement de 1°C/min depuis l'état fondu, les verres apparaissent amorphes en DRX et aucune cristallisation ou séparation de phases n'est visible au MEB (Figure 2).

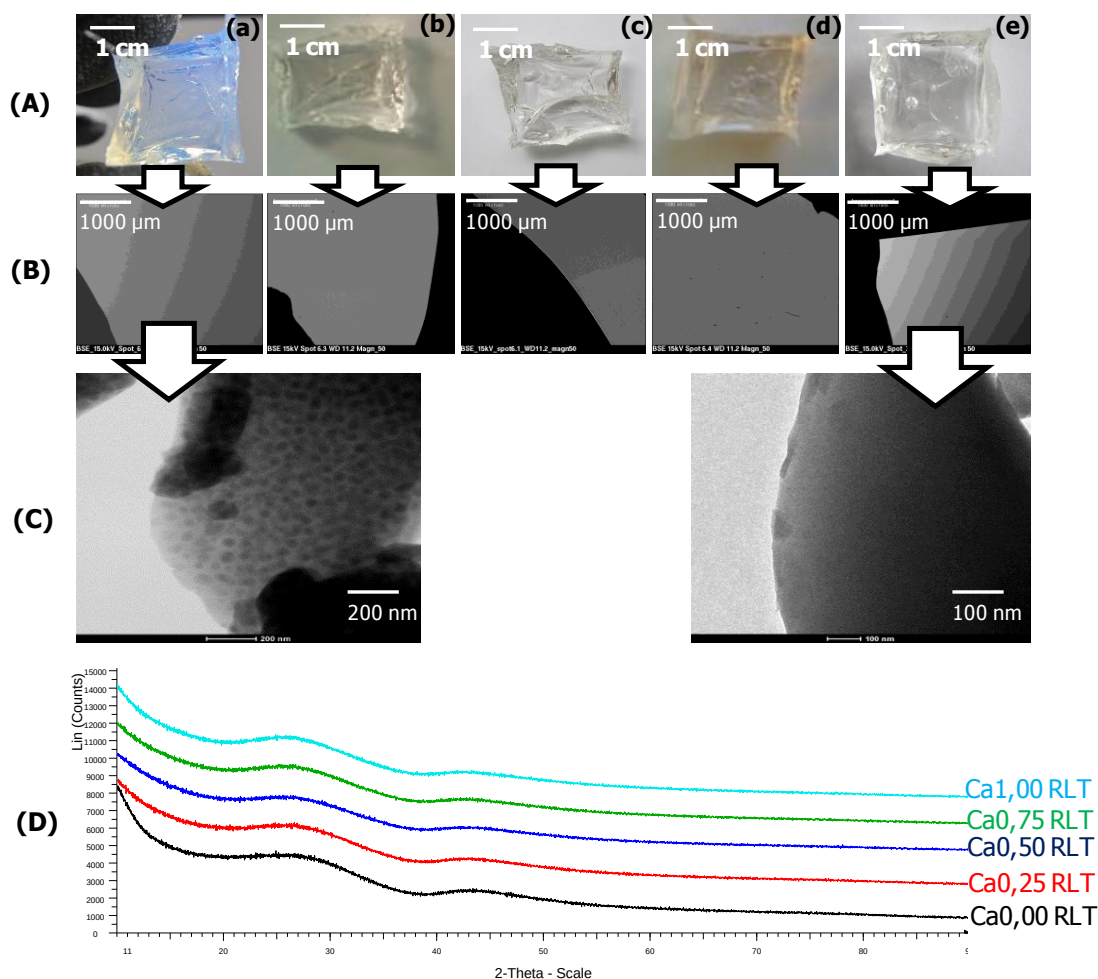


Figure 2 : Caractérisations microstructurales des verres refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de la série CaX : (a) : $\text{Ca}_{0,00}$; (b) $\text{Ca}_{0,25}$; (c) : $\text{Ca}_{0,50}$; (d) : $\text{Ca}_{0,75}$ et (e) : $\text{Ca}_{1,00}$. Avec (A) : Observations macroscopiques ; (B) Observations MEB (électrons rétrodiffusés) ; (C) : Observations MET ; (D) : Diffractogrammes des rayons X.

Notons également que les bandes de contraste plus clair observées après trempe ne sont plus visibles à l'issue de ce refroidissement, confirmant que leur présence est due à un manque d'homogénéisation de la fonte (probablement en raison de l'absence d'agitation du bain de verre). Le maintien prolongé à haute température pratiqué ici est donc favorable.

Les observations MET montrent que le verre sodique ($\text{Ca}_{0,00}$ RLT) présente une séparation de phases avec des tailles de domaine de l'ordre de 50 nm. La faible taille de ces domaines n'a pas permis d'analyser leur composition chimique. A l'inverse, le verre calcique ($\text{Ca}_{1,00}$) est totalement homogène, aucune démixtion n'est visible au MET. Ces observations confirment bien le fait qu'une substitution de Na_2O par CaO est favorable à l'homogénéité des verres peralumineux (propriété déjà montrée au chapitre 3).

I.2.3. Température de transition vitreuse et de cristallisation des verres CaX

Les thermogrammes DSC des verres de la série CaX sont présentés à la Figure 3.

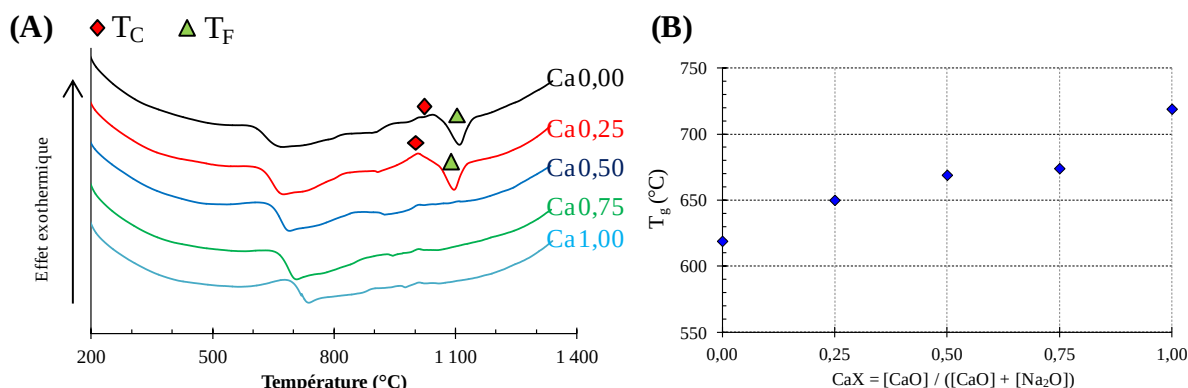


Figure 3 : (A) Thermogrammes DSC des verres de la série CaX CP. (B) : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du rapport CaX.

La substitution de Na_2O par CaO a pour conséquence d'augmenter de manière monotone la température de transition vitreuse ; un gain de 100°C est relevé entre le verre sodique (Ca0,00) et le verre calcique (Ca1,00) (Figure 3 et Tableau 3).

Par ailleurs, les verres contenant peu d'oxyde de calcium (Ca0,00 et Ca0,25) présentent un pic de cristallisation entre $1008 - 1041^\circ\text{C}$ et un pic de fusion entre $1097 - 1110^\circ\text{C}$ (T_F : température de fusion). La valeur du rapport CaX à partir duquel il y a présence ou absence de pics de cristallisation se situe entre 0,25 et 0,50.

Verres	T_g (°C) $\pm 2^\circ\text{C}$	T_C (°C)	T_F (°C)
Ca0,00	619	1041	1110
Ca0,25	650	1008	1097
Ca0,50	669	-	-
Ca0,75	684	-	-
Ca1,00	719	-	-

Tableau 3 : Températures de transition vitreuse (T_g), cristallisation (T_C) et fusion (T_F) pour les différents verres de la série CaX.

I.3. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES DE LA SÉRIE NaX

I.3.1. Etude de la microstructure des verres NaX coulés sur plaque

Les verres coulés sur plaque apparaissent tous homogènes et translucides à l'œil nu. Par ailleurs, la viscosité semble qualitativement diminuer à mesure que la quantité d'oxyde de lithium augmente, ce qui est en accord avec les résultats du chapitre 3 (paragraphe IV.3,

figure 17). Les diffractogrammes des rayons X indiquent que les verres sont amorphes et les observations MEB ne mettent en évidence aucun phénomène de cristallisation et de séparation de phases. Seule la présence de bandes de contraste plus clair et plus sombre est observée pour les verres $\text{Na}_{0,50}$; $\text{Na}_{0,75}$ et $\text{Na}_{0,86}$ (Figure 4).

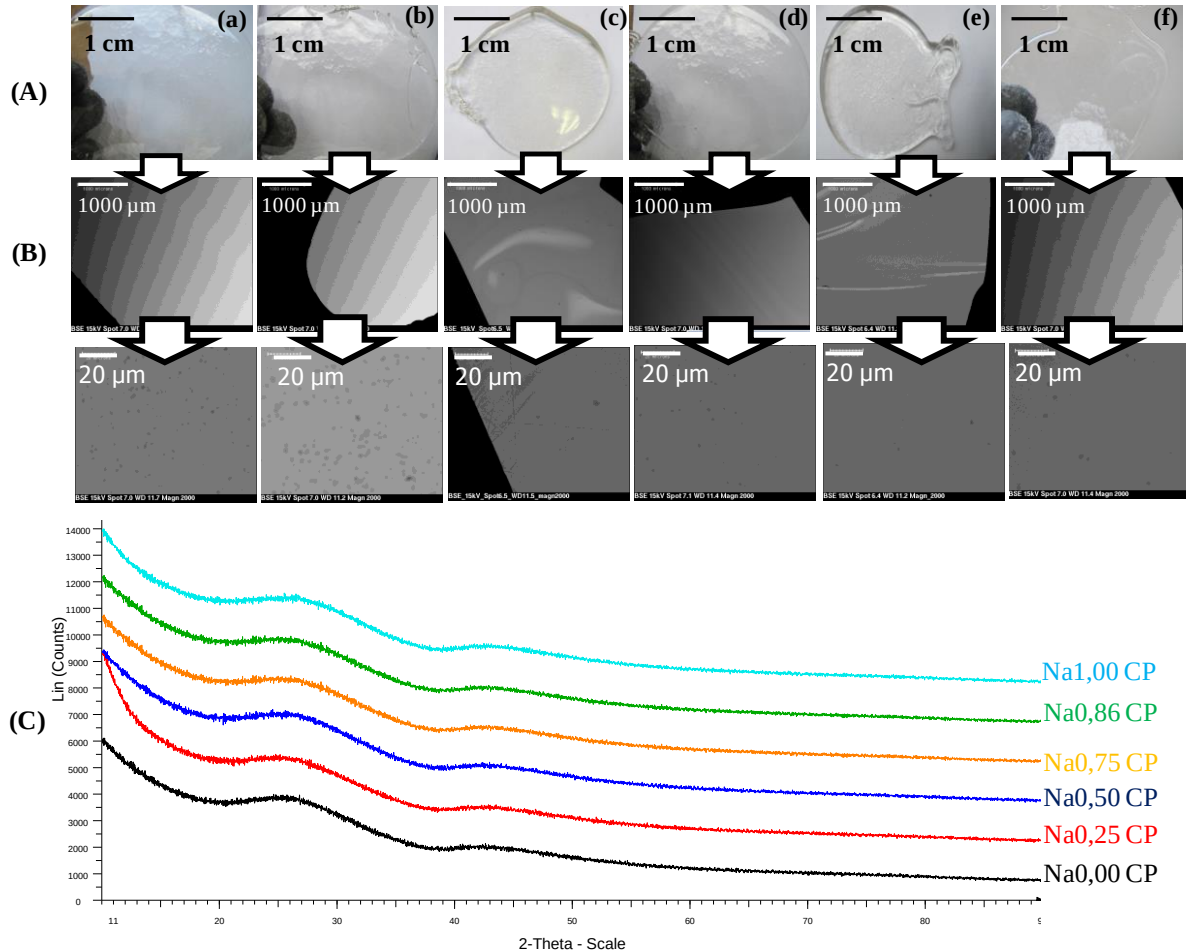


Figure 4 : Caractérisations microstructurales des verres coulés sur plaque de la série NaX : (a) : $\text{Na}_{0,00}$; (b) $\text{Na}_{0,25}$; (c) : $\text{Na}_{0,50}$; (d) : $\text{Na}_{0,75}$; (e) : $\text{Na}_{0,86}$ et (f) : $\text{Na}_{1,00}$. Avec (A) : Observations macroscopiques ; (B) Observations MEB (électrons rétrodiffusés) ; (C) : Diffractogrammes des rayons X.

1.3.2. Etude de la microstructure des verres NaX refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Après un refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, tous les verres sont amorphes en DRX et aucune séparation de phases ni phénomène de cristallisation ne sont observés (Figure 5).

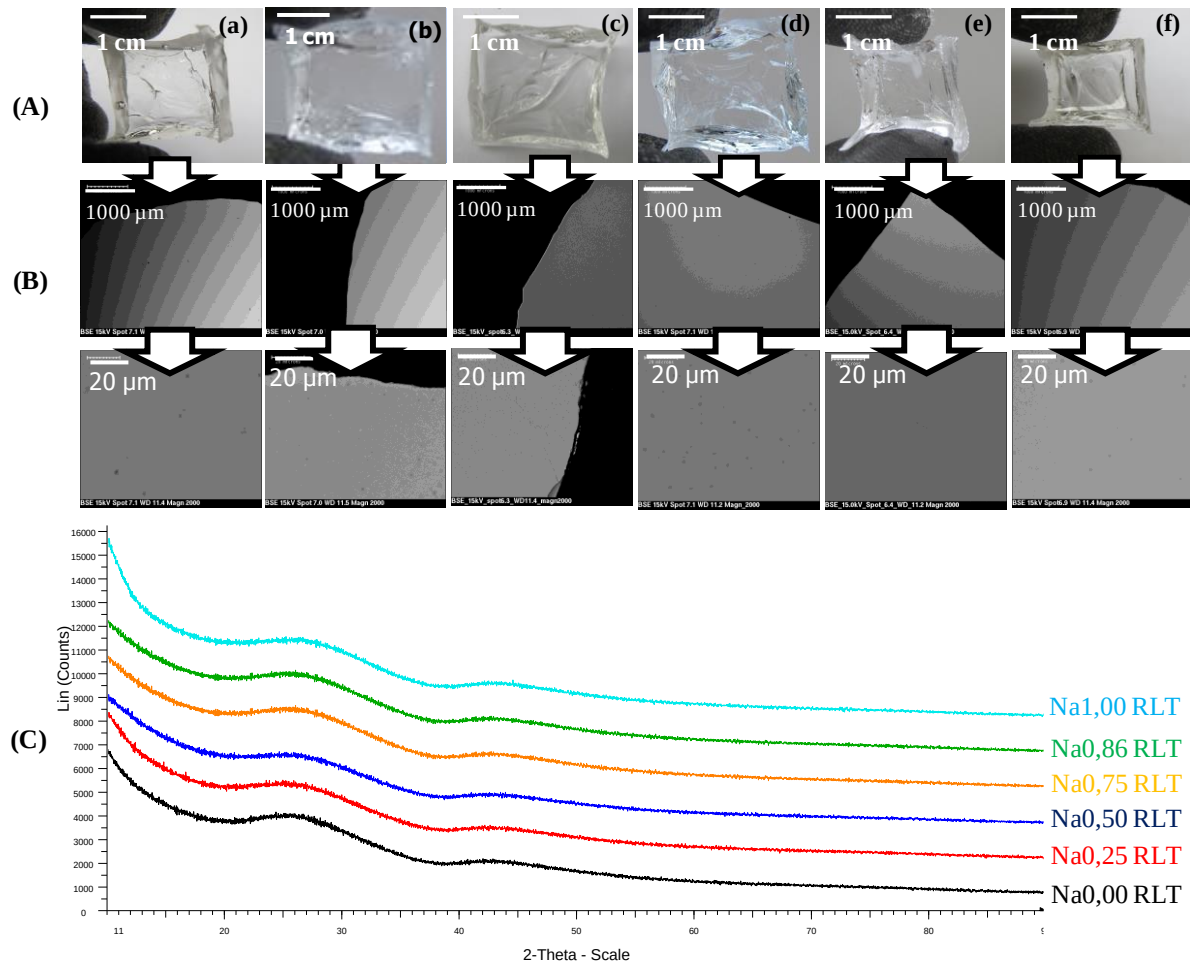


Figure 5 : Caractérisations microstructurales des verres refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de la série NaX : (a) : Na0,00 ; (b) Na0,25 ; (c) : Na0,50 ; (d) : Na0,75 ; (e) : Na0,86 et (f) : Na1,00. Avec (A) : Observations macroscopiques ; (B) Observations MEB (électrons rétrodiffusés) ; (C) : Diffractogrammes des rayons X

Ces observations confirment bien les tendances déterminées au chapitre 3, à savoir qu'une substitution de Na_2O par Li_2O n'impacte pas la microstructure des verres peralumineux refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (résultats valables au centre du domaine expérimental).

I.3.3. Température de transition vitreuse et de cristallisation des verres NaX

Les thermogrammes DSC des verres de la série NaX sont représentés à la Figure 6.

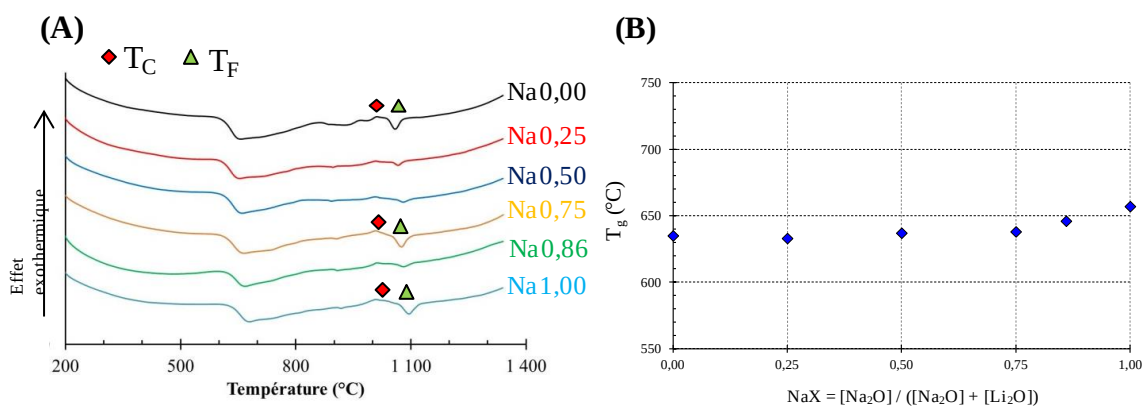


Figure 6 : (A) Thermogrammes DSC des verres de la série NaX CP. (B) : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du rapport NaX.

La Figure 6 et le Tableau 4 mettent en évidence une faible augmentation de la température de transition vitreuse à mesure que le rapport NaX augmente. Par ailleurs, l'évolution de T_g est relativement monotone, aucune évolution non-linéaire telle que décrit par J. Isard¹ sur des systèmes $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ n'est observée (chapitre 2, paragraphe II.2.2). Par conséquent, aucun effet alcalin-mixte n'est observé sur une gamme de variation de 7,0 % molaires, ce qui confirme les résultats obtenus au chapitre 3 (paragraphe III.3, figure 9).

La Figure 6 met également en évidence la présence de pics de cristallisation et des pics de fusion pour les verres Na0,00 ; Na0,75 et Na1,00. Les pics de cristallisation étant présents aussi bien pour les verres riches en sodium que pour les verres riches en lithium et à des températures très proches, il est difficile de dégager un réel effet de composition. Notons que l'intensité de ces pics est faible (en limite de détection), suggérant que les verres de la série NaX sont à la frontière entre phénomène de cristallisation et homogénéité. Il est également intéressant de remarquer que le rapport molaire [Alcalino-terreux] / [Alcalins] des verres de la série NaX est égal à 0,35, soit dans l'intervalle défini au paragraphe I.2.3 (chapitre 4), là où il y a distinction entre présence et absence de pic de cristallisation.

Verres	T_g (°C) $\pm$ 2°C	T_C (°C)	T_F (°C)
Na0,00	635	1008	1054
Na0,25	633	-	-
Na0,50	637	-	-
Na0,75	638	1004	1070
Na0,86	646	-	-
Na1,00	657	1002	1089

Tableau 4 : Températures de transition vitreuse (T_g), cristallisation (T_C) et fusion (T_F) pour les différents verres de la série NaX.

I.4. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DES SÉRIES CaX ET NaX

I.4.1. Environnement local du sodium : étude par RMN ^{23}Na

L'environnement local du sodium a été sondé par RMN ^{23}Na MAS. Les spectres RMN sont présentés à la Figure 7 et les paramètres RMN dans les Tableau 5 et Tableau 6.

Remarque : Les verres Ca1,00 et Na0,00, ne contenant pas de sodium dans leur composition, ils n'ont pas été sondés par RMN ^{23}Na MAS.

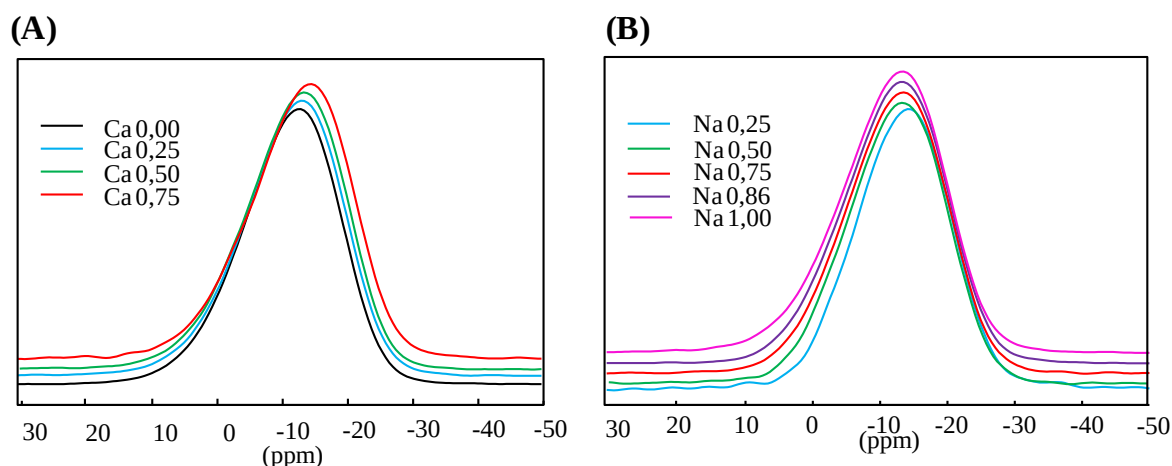


Figure 7 : Spectres RMN MAS ^{23}Na des verres de la série CaX (A) et NaX (B) ($B_0 = 17,6$ T et $V_r = 30$ kHz).

Verres	δ_{cg} (ppm)	Largeur à mi-hauteur (kHz)
Ca0,00	-10,9	3,8
Ca0,25	-11,2	3,9
Ca0,50	-11,3	4,0
Ca0,75	-12,4	4,0

Tableau 5 : Position du barycentre et largeur à mi-hauteur des spectres RMN MAS ^{23}Na des verres de la série CaX. L'incertitude sur δ_{cg} est estimée à $\pm 0,5$ ppm et celle sur la largeur à mi-hauteur à $\pm 0,1$ kHz.

Verres	δ_{cg} (ppm)	Largeur à mi-hauteur (kHz)
Na0,25	-13,3	3,7
Na0,50	-12,2	3,9
Na0,75	-11,9	4,0
Na0,86	-11,8	3,9
Na1,00	-11,2	3,8

Tableau 6 : Position du barycentre et largeur à mi-hauteur des spectres RMN MAS ^{23}Na des verres de la série NaX. L'incertitude sur δ_{cg} est estimée à $\pm 0,5$ ppm et celle sur la largeur à mi-hauteur à $\pm 0,1$ kHz.

D'après la Figure 7 et les tableaux ci-dessus, la position du barycentre (δ_{cg}) est située vers des faibles valeurs de déplacement chimique et évolue peu avec les rapports CaX et NaX : $-10,9 \leq \delta_{iso} \leq -13,3$ ppm. Rappelons que le sodium joue dans les verres peralcalins à la fois un rôle de modificateurs de réseau et de compensateurs de charges. D'après les études de Bunker² dans

des borates, les raies décalées vers les plus faibles valeurs de déplacement chimique peuvent être attribuées à la contribution des ions sodium présents en compensation de charge (le déplacement chimique isotrope étant de l'ordre de -4 ppm lorsque la totalité du sodium se trouve en modificateur de réseau). Par ailleurs, dans de très nombreux réseaux de verres, le shift vers les hautes fréquences est corrélé à un raccourcissement de la liaison alcalin-oxygène et à une décroissance de la coordinence^{3,4}. Par conséquent, les ions sodium sont dans nos verres peralumineux, davantage présents en tant que compensateurs de charge que modificateurs de réseau sans toutefois que la contribution des ions Na^+ en tant que modificateurs de réseau soit nulle.

I.4.2. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al

Les spectres RMN ^{27}Al des séries de verres CaX et NaX sont présentés à la Figure 8.

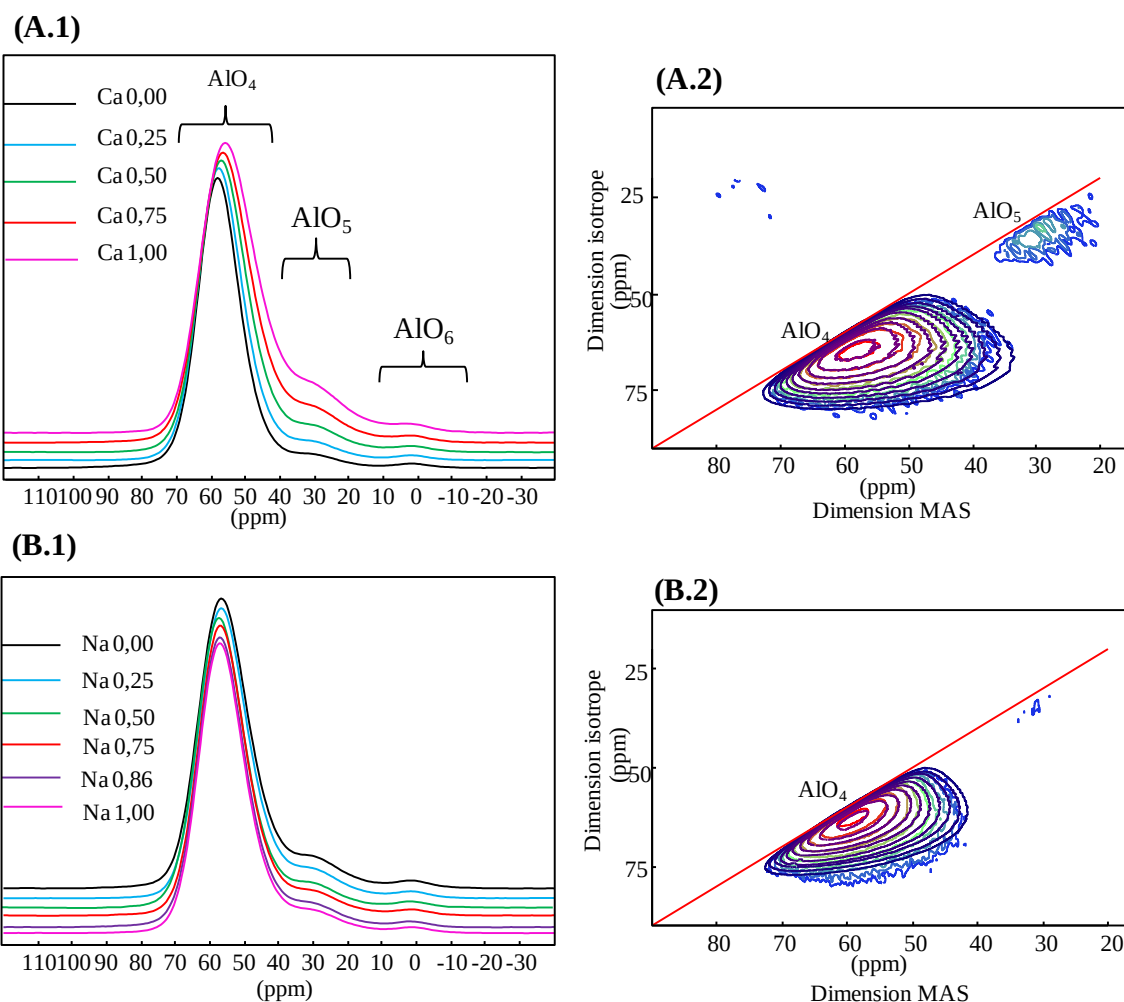


Figure 8 : Spectres RMN MAS ^{27}Al pour les verres des séries CaX (A.1) et NaX (B.1). Spectres RMN ^{27}Al MQMAS expérimentaux (en couleurs) et simulés (tracé violet) pour les verres Ca1,00 (A.2) et Na1,00 (B.2). Avec : $B_0 = 17,6 \text{ T}$ et $V_r = 30 \text{ kHz}$.

Les spectres RMN ^{27}Al MAS sont constitués d'une composante principale, centrée à environ 60 ppm et attribuée à la présence d' AlO_4 , et de deux épaulements situés à environ 35 et 3-4 ppm et respectivement associés aux entités AlO_5 et AlO_6 .

L'allure fortement asymétrique de ces pics est due à l'état désordonné du verre et à l'interaction quadripolaire qui résulte du couplage entre le moment quadripolaire du noyau d'aluminium (spin $I = 5/2$) et le gradient de champ électrique des charges autour du noyau. Cette interaction est caractérisée par la constante de couplage quadripolaire C_Q . La distribution de déplacement chimique ΔCS participe également à l'élargissement de la raie.

Les différentes contributions (AlO_4 , AlO_5 et AlO_6) étant superposées sur les spectres MAS, des spectres MQMAS ont été acquis pour chacun des verres des séries CaX et NaX (un exemple de spectres MQMAS est donné pour chacune des deux séries de verres à la figure Figure 8). Ces spectres MQMAS permettent de distinguer chacune de ces contributions, de les simuler et d'en extraire les paramètres RMN tels que la constante de couplage quadripolaire et le déplacement chimique isotrope. Les différentes contributions ont été simulées à l'aide du logiciel dmfit en utilisant le modèle de raie « Czsimple »⁶. Dans notre cas, les contributions des entités AlO_5 et AlO_6 étant trop faibles, seule la contribution des entités AlO_4 a pu être simulée. Les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q et ΔCS) extraits de ces simulations ont ensuite servi de valeurs initiales pour la simulation du signal AlO_4 sur les spectres MAS correspondants. Les contributions des entités AlO_5 et AlO_6 ont été simulées à partir des valeurs déterminées pour les entités AlO_4 , en fixant les valeurs de C_Q et ΔCS . Il est alors possible de proposer une description quantitative des différentes contributions des espèces aluminates (proportion corrigée de la contribution liée aux bandes de rotation).

Les proportions de chacune des contributions ainsi que les différents paramètres de raie RMN sont présentés aux Tableau 7 - Tableau 8 et Figure 9.

	AlO_4				AlO_5			AlO_6		
	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)
Ca0,00	93	61,9	5,8	11,7	6	33,9	4,2	1	4,0	3,9
Ca0,25	92	61,9	6,1	12,2	7	34,6	5,1	1	3,8	3,6
Ca0,50	90	61,7	6,5	12,9	9	33,6	5,1	2	3,7	3,5
Ca0,75	90	61,8	7,1	13,1	9	34,9	7,1	1	3,5	3,5
Ca1,00	89	61,8	7,8	13,4	9	34,8	8,2	1	4,3	4,5

Tableau 7 : Paramètres RMN extraits des simulations des spectres RMN ^{27}Al MAS pour les verres de la série CaX. L'incertitude sur la proportion des différentes contributions (intensité en %) est de $\pm 1\%$, sur δ_{iso} et ΔCS de 0,5 ppm, sur C_Q de $\pm 0,5$ MHz.

	AlO_4				AlO_5			AlO_6		
	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Intensité (%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)
Na0,00	91	62,0	7,0	12,7	8	34,8	7,4	1	3,5	3,9
Na0,25	91	62,0	6,9	12,3	8	34,9	7,4	1	3,3	3,6
Na0,50	92	61,9	6,6	12,3	7	34,0	6,2	1	3,3	3,5
Na0,75	91	61,9	6,6	12,2	7	34,8	6,6	1	3,6	3,5
Na0,86	91	61,9	6,5	12,4	7	34,1	5,6	1	3,4	2,9
Na1,00	91	62,0	6,5	12,1	7	33,4	5,3	2	3,9	3,6

Tableau 8 : Paramètres RMN extraits des simulations des spectres RMN ^{27}Al MAS pour les verres de la série NaX. L'incertitude sur la proportion des différentes contributions (intensité en %) est de $\pm 1\%$, sur δ_{iso} et ΔCS de 0,5 ppm, sur C_Q de $\pm 0,5$ MHz.

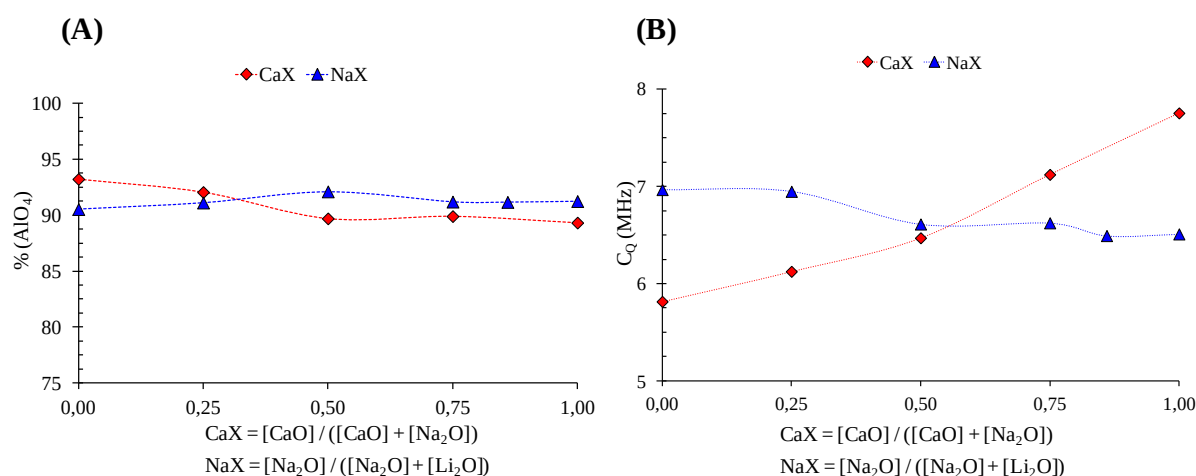


Figure 9 : (A) : Variation de la proportion d'entités AlO_4 au sein des verres des séries CaX et NaX. (B) : Variation de la constante de couplage quadripolaire C_Q au sein des verres des séries CaX et NaX.

Il est mis en évidence que les ions aluminium occupent principalement des sites tétraédriques, pour un taux de l'ordre de 90% de l'aluminium total. La proportion d'aluminium en coordinence plus élevée telle qu'en coordinence 5 et 6 est faible, entre 6 et 9 % d'Al(V) et entre 1 et 2% d'Al(VI). Par ailleurs, ces proportions d' AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 varient peu selon la nature des compensateurs de charges présents dans le verre (Na^+ , Li^+ et Ca^{2+}) (Tableau 7 - Tableau 8). Notons tout de même que lors d'une substitution du sodium par du calcium, la part d' AlO_5 passe de 6 à 9 % et celle d' AlO_4 passe de 93 à 89% (la contribution des entités AlO_5 est notamment visible sur le spectre MQMAS du verre Ca1,00 (Figure 8 (A.2)), incertitude sur les proportions des différentes entités estimée à $\pm 1,0\%$). Par ailleurs, la Figure 9 (B) montre que la valeur de C_Q augmente lorsque le sodium est substitué par du calcium (augmentation du rapport CaX) et par du lithium (diminution du rapport NaX). Il est intéressant de souligner que l'évolution des paramètres RMN en fonction des rapports CaX et NaX est monotone et qu'aucun effet alcalin mixte ne peut être déduit de la structure du réseau vitreux du point de vue de l'aluminium.

Les verres peralumineux étant par définition en défaut d'ions modificateurs (alcalins et alcalino-terreux) vis-à-vis des ions aluminium, on aurait pu s'attendre à ce que la proportion d'ions aluminium présents sous forme tétraédrique soit moindre, de l'ordre de 79% (cas d'un verre peralumineux sans oxyde de terre rare ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$)⁷. Il faut donc envisager que les entités AlO_4 soient également compensées par les ions La^{3+} . Ce type de compensation a déjà été vu pour des verres peralumineux riches en oxyde de terre rare^{7,8}.

Dans le but de mieux identifier la nature des compensateurs des entités AlO_4 au sein du réseau peralumineux, les valeurs de C_Q déterminées au sein des séries CaX et NaX ont été comparées avec celles de la littérature (Tableau 9). La constante de couplage quadripolaire C_Q (associée aux entités AlO_4) renseigne sur la nature des compensateurs de charges : plus sa valeur est élevée, plus le compensateur a une force de champ élevée. Les forces de champ des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} sont présentées au Tableau 10.

Compensateurs de charges présents	C_Q (MHz)	%(AlO_4)	Nature du verre	Références
Na^+ , La^{3+}	4,5	100	peralcalins	A. Quintas ⁹
Na^+ , La^{3+}	5,9	93	peralumineux	E. Gasnier ⁷
Na^+ , La^{3+}	5,8	93	peralumineux	Cette étude (verre Ca0,00)
Ca^{2+} , La^{3+}	6,8	100	peralcalins	A. Quintas ⁹
Ca^{2+} , La^{3+}	6,5	92	peralcalins	J. Hiet ⁸
Ca^{2+} , La^{3+}	7,3	91	peralumineux	J. Hiet ⁸
Ca^{2+} , La^{3+}	7,2	86	peralumineux	J. Hiet ⁸
Ca^{2+} , La^{3+}	8,0	90	peralumineux	E. Gasnier ⁷
Ca^{2+} , La^{3+}	7,8	89	peralumineux	Cette étude (verre Ca1,00)
Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}	4,7	100	peralcalins	A. Quintas ⁹
Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}	6,5	91	peralumineux	Cette étude (verre Na1,00)
Li^+ , Ca^{2+} , La^{3+}	5,8	100	peralcalins	A. Quintas ⁹
Li^+ , Ca^{2+} , La^{3+}	7,0	91	peralumineux	Cette étude (verre Na0,00)

Tableau 9 : Comparaison des paramètres RMN (C_Q et % AlO_4) des verres des séries CaX et NaX avec ceux de la littérature (verres peralcalins et peralumineux).

Cation	Rayon ionique (Å)	Force de champ ($\text{\AA}^{-2}$)
Na^+	0,98	0,19
Li^+	0,78	0,23
Ca^{2+}	1,06	0,33
La^{3+}	1,16	0,47

Tableau 10 : Forces de champ (en $\text{\AA}^{-2}$) des cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} , selon les valeurs de rayons ioniques déterminées par Dietzel¹⁰.

- **Lorsque les charges positives sont apportées par les cations Na^+ et La^{3+}** comme pour le verre Ca0,00, la constante de couplage quadripolaire C_Q est égale à 5,8 MHz. Cette valeur est d'une part, légèrement supérieure à celle mesurée par A. Quintas⁹ pour un verre alumino-borosilicaté peralcalin, où les entités AlO_4 sont uniquement compensées par les cations Na^+ ($C_Q = 4,5$ MHz)⁹ et d'autre part, très proche de celle déterminée par E. Gasnier⁷ pour des verres peralumineux, où les entités AlO_4 sont compensées par Na^+ et La^{3+} . Il peut donc être admis que pour le verre Ca0,00, les entités AlO_4 sont compensées par Na^+ mais aussi par La^{3+} .
- **Lorsque les charges positives sont apportées par les cations Ca^{2+} et La^{3+}** , la valeur de C_Q mesurée pour le verre peralumineux Ca1,00 est égale à 7,8 MHz. Cette valeur est proche de celles mesurées par J. Hiet⁸ et E. Gasnier⁷ pour des verres peralumineux, où les entités AlO_4 sont compensées par Ca^{2+} et La^{3+} (C_Q compris entre 7,2 et 8,0 MHz). Ainsi dans le verre Ca1,00, il peut être admis que les entités AlO_4 sont compensées par Ca^{2+} et La^{3+} .
- **Dans le cas où les cations sont Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+}** , la valeur de C_Q mesurée pour le verre peralumineux Na1,00 est égale à 6,5 MHz. Cette valeur est intermédiaire entre celle du verre Ca0,00, où les entités AlO_4 sont compensées par Na^+ et La^{3+} ($C_Q = 5,8$ MHz) et du verre Ca1,00, où les entités sont compensées par Ca^{2+} et La^{3+} ($C_Q = 7,8$ MHz). Par conséquent, lorsque les trois cations Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} sont présents au sein des verres peralumineux, il peut être admis qu'ils participent tous les trois à la compensation des entités AlO_4 . Quant aux verres peralcalins contenant les cations Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} , la valeur de C_Q est de 4,7 MHz, soit une valeur comparable à celle mesurée dans les verres contenant Na^+ et La^{3+} , où le sodium assure la totalité de la compensation de charge des tétraèdres AlO_4 ¹¹.
- **Lorsque les charges positives sont apportées par Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+}** comme pour le verre peralumineux Na0,00, la constante de couplage quadripolaire est égale à 7,0 MHz. Cette valeur est supérieure à celle mesurée pour le verre Na1,00 ($C_Q = 6,5$ MHz) où la compensation des entités AlO_4 est assurée par Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} . Cette hausse de la constante de couplage quadripolaire a également été observée par A. Quintas⁹ lors d'une substitution du sodium par du lithium (C_Q passant de 4,5 à 5,8 MHz). Ceci indique que dans les verres peralumineux, les entités AlO_4 sont également compensées par le lithium. De fait, nous observons à travers la série de verres NaX que le taux d'aluminium tétracoordonné est indifférent à la nature de l'alcalin présent (Tableau 8) alors qu'une augmentation de la valeur du couplage quadripolaire signe la présence du Li^+ en tant que compensateur de charge des espèces AlO_4 .

Ces résultats montrent qu'au centre du domaine expérimental, l'environnement de l'aluminium est stable et ce, malgré des taux de substitution d'oxydes jusqu'à 7,0 - 10,8 % molaires en éléments alcalins et/ou alcalino-terreux. L'aluminium reste en mesure de satisfaire sa répartition au sein du réseau vitreux avec 91 ± 2 % de sites AlO_4 , 7 ± 2 % de sites AlO_5 et 2 ± 1 % de sites AlO_6 , les entités AlO_4 étant potentiellement compensées par l'ensemble des différents cations présents Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} . Il en découle des modifications de la distribution des environnements à la fois chimiques et géométriques qui participent à la détermination du désordre structural du réseau. Notons que le calcium, comme les cations multivalents en général, favorise l'existence des espèces hautement coordonnées de l'aluminium, absentes dans les peralcalins.

Notons également que les proportions relatives des différentes espèces aluminates déterminées au cours de cette étude sont très proches de celles déjà identifiées par E. Gasnier pour d'autres verres peralumineux de compositions différentes (environ 93% d' Al(IV) , 6% d' Al(V) et 1% d' Al(VI))⁷. Ceci permet d'une part, de montrer la stabilité du réseau peralumineux sur une large gamme de composition et d'autre part, de confirmer les hypothèses structurales faites au chapitre 3 lors de la conception de la contrainte CR5 (où le bilan de charges est calculé avec 90% d' Al(IV)).

I.4.3. Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B

Les spectres RMN ^{11}B MAS sont présentés à la Figure 10.

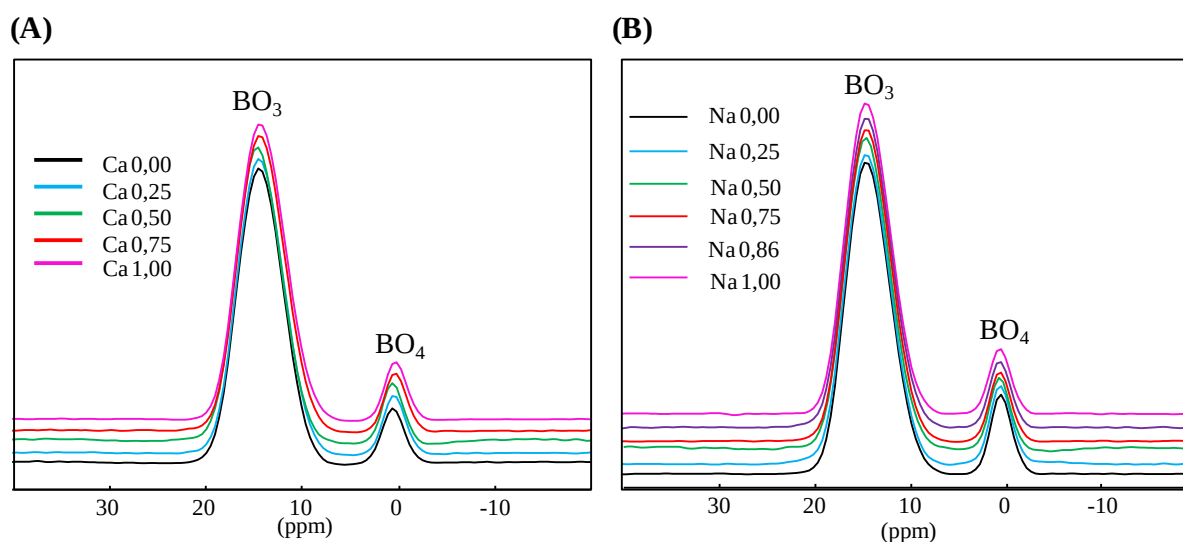


Figure 10 : Spectres RMN ^{11}B MAS des verres des séries CaX (A) et NaX (B) ($B_0 = 17,6$ T et $\nu_r = 22,5$ kHz)

Les spectres RMN ^{11}B MAS sont composés d'une raie principale, située entre 5 et 20 ppm, attribuée à la présence d'atomes de bore tricoordonnés BO_3 et d'une raie secondaire, de plus faible intensité et située vers 0 ppm, attribuée aux atomes de bore tétracoordonnés $\text{BO}_4^{2,12}$. Dans le but de déterminer les proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 , chacune de ces deux composantes a été simulée par une gaussienne à l'aide du logiciel dmfit⁽¹⁰⁾. Les paramètres de raie RMN obtenus par ces simulations sont présentés Tableau 11 et Tableau 12.

Verres	% BO_3	% BO_4	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_3)$ (ppm)	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_4)$ (ppm)
Ca0,00	93	7	14,2	0,5
Ca0,25	92	8	14,2	0,5
Ca0,50	93	7	14,5	0,7
Ca0,75	92	8	14,1	0,3
Ca1,00	92	8	14,0	0,3

Tableau 11 : Paramètres RMN obtenus par simulation des spectres RMN MAS ^{11}B pour les verres de la série CaX. L'incertitude sur δ_{cg} est estimée à $\pm 0,5$ ppm et celle sur les proportions d'entités BO_3 et BO_4 égale à $\pm 1\%$.

Verres	% BO_3	% BO_4	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_3)$ (ppm)	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_4)$ (ppm)
Na0,00	91	9	14,4	0,5
Na0,25	91	9	14,5	0,5
Na0,50	93	7	14,4	0,6
Na0,75	92	8	14,3	0,6
Na0,86	92	8	14,4	0,6
Na1,00	92	8	14,4	0,7

Tableau 12 : Paramètres RMN obtenus par simulation des spectres RMN ^{11}B MAS pour les verres de la série NaX. L'incertitude sur δ_{cg} est estimée à $\pm 0,5$ ppm et celle sur les proportions d'entités BO_3 et BO_4 égale à $\pm 1\%$.

Dans les verres des séries CaX et NaX, les atomes de bore sont principalement tricoordonnés (environ 92 % de la population en bore) et la proportion d'atomes de bore tétracoordonné est relativement faible ($\sim 8\%$). Par ailleurs, aucun shift significatif sur la position du barycentre (δ_{cg}) n'est observé sur les entités BO_3 et BO_4 en fonction des rapports CaX et NaX. Cette observation montre que l'état de polymérisation du réseau boraté reste inchangé lors d'une substitution du sodium par du calcium et du lithium.

Il est donc suggéré que les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} ne sont pas préférentiellement dans l'environnement proche du bore, en accord avec le fait qu'ils aient pour principal rôle : la

⁽¹⁰⁾ Dans le cas des entités BO_4 , le choix d'une gaussienne pour simuler le signal se justifie par le fait que l'interaction quadripolaire des entités BO_4 est quasi-nulle ($C_Q < 0,2 - 0,5$ MHz). Dans le cas des entités BO_3 , l'approximation se justifie moins bien, la constante de couplage quadripolaire n'est pas négligeable et la forme de raie est surtout le résultat d'une distribution gaussienne de déplacement chimique, comme cela a été montré dans la thèse d'E. Gasnier⁷.

compensation des entités AlO_4 . La compensation des entités BO_4 serait ainsi assurée préférentiellement par les ions La^{3+} , ce qui a déjà été observé pour des verres aluminoborosilicatés peralumineux⁷.

Notons également que les proportions relatives des différentes espèces borates sont similaires à celles identifiées par E. Gasnier sur d'autres verres peralumineux (environ $\text{B(III)} = 90\%$ et $\text{B(IV)} = 10\%$). Ceci montre une fois encore, la stabilité du réseau peralumineux sur une large gamme de composition et notamment par rapport aux verres peralcalins, où d'importantes variations des proportions des atomes de bore tricoordonnés et tétracoordonnés sont observées lors de tels écarts de composition⁹.

I.4.4. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si

Le déplacement chimique du silicium dépend non seulement du nombre d'atomes d'oxygène pontants et non pontants présents dans sa première sphère de coordination (notation $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$, voir chapitre 2), mais également de la nature de ses seconds voisins. La présence d'un atome d'aluminium dans l'environnement du silicium provoque un décalage du signal vers les déplacements chimiques les moins négatifs. Afin de prendre en compte à la fois l'effet des atomes d'oxygène non pontants et de l'aluminium, une notation dite « $\text{Q}^n_{(\text{mAl})}$ » a été établie (avec n : le nombre d'oxygènes pontants ($0 \leq n \leq 4$) et m : le nombre d'atomes d'aluminium connectés aux atomes de silicium ($0 \leq m \leq n$)⁸. Les valeurs des déplacements chimiques du silicium associés aux unités $\text{Q}^n_{(\text{mAl})}$ d'après des études sur un grand nombre de minéraux sont indiquées au Tableau 13.

$\text{SiO}_4 \text{Q}^n_{(\text{mAl})}$	Déplacement chimique (ppm)	$\text{SiO}_4 \text{Q}^n_{(\text{mAl})}$	Déplacement chimique (ppm)
$\text{Q}^4_{(0\text{Al})}$	-102 à -116	$\text{Q}^2_{(0\text{Al})}$	-70 à -90
$\text{Q}^4_{(1\text{Al})}$	-97 à -107	$\text{Q}^2_{(1\text{Al})}$	-65 à -85
$\text{Q}^4_{(2\text{Al})}$	-92 à -100	$\text{Q}^2_{(2\text{Al})}$	-60 à -80
$\text{Q}^4_{(3\text{Al})}$	-85 à -94	$\text{Q}^1_{(0\text{Al})}$	-65 à -85
$\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$	-82 à -92	$\text{Q}^1_{(1\text{Al})}$	-60 à -80
$\text{Q}^3_{(0\text{Al})}$	-90 à -95	Q^0	-60 à -80
$\text{Q}^3_{(1\text{Al})}$	-85 à -95		
$\text{Q}^3_{(2\text{Al})}$	-80 à -90		
$\text{Q}^3_{(3\text{Al})}$	-75 à -85		

Tableau 13 : Intervalles de variation des valeurs du déplacement chimique du silicium associés aux unités $\text{Q}^n_{(\text{mAl})}$ en RMN ^{29}Si , d'après Engelhardt¹³.

La présence d'atomes de bore dans l'environnement du silicium a également une influence sur le déplacement chimique du ^{29}Si : les atomes de bore tétracoordonnés provoquent un décalage du signal vers des valeurs du déplacement chimique moins négatives.

Le signal RMN ^{29}Si MAS est donc la résultante de ces différentes contributions et son analyse permet d'obtenir des informations sur l'environnement du silicium et la connectivité du réseau vitreux. Notons que dans le cas des séries de verres CaX et NaX, le rapport Si/Al est constant ($\text{Si/Al} = 1,4$) et les proportions de BO_4 et AlO_4 varient peu ($\%(\text{BO}_4) \sim 8 \%$ et $\%(\text{AlO}_4) \sim 90 \%$). On s'attend donc à des contributions semblables de l'aluminium et du bore sur les spectres RMN ^{29}Si MAS d'un verre à l'autre, facilitant les comparaisons entre les différents verres des séries CaX et NaX. Toutefois, la diversité des atomes pouvant être présents dans l'environnement du silicium (Al, B, Si, Na, Li, Ca et La) rend l'exploitation du signal délicate et seule une analyse qualitative sera proposée.

Les spectres RMN ^{29}Si MAS sont présentés à la Figure 11.

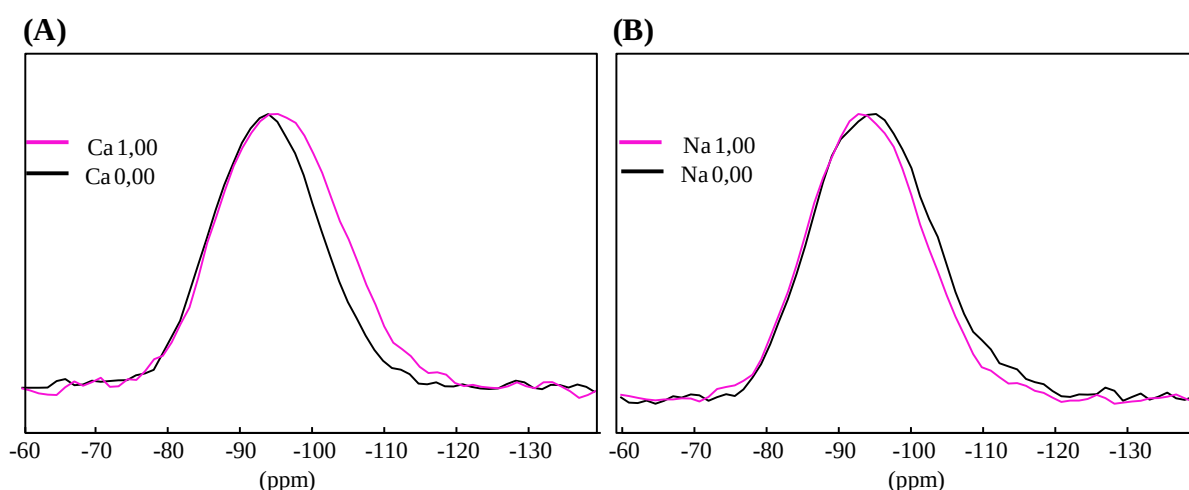


Figure 11 : Spectres RMN ^{29}Si MAS des verres Ca1,00 et Ca0,00 pour la série CaX (A) et des verres Na1,00 et Na0,00 pour la série NaX (B). ($B_0 = 11,6 \text{ T}$ et $\nu_r = 10 \text{ kHz}$).

Les spectres RMN ^{29}Si MAS présentent tous un signal large, symétrique et compris entre -75 et -120 ppm. Les positions des barycentres ainsi que les largeurs à mi-hauteur sont répertoriées au Tableau 14.

Verres	δ_{cg} (ppm)	Largeur à mi-hauteur (kHz)
Ca0,00	-93,7	-1,4
Ca1,00	-95,9	-1,6
Na0,00	-95,7	1,6
Na1,00	-94,1	1,5

Tableau 14 : Position du barycentre (δ_{cg}) et largeur à mi-hauteur des signaux RMN ^{29}Si MAS pour les verres Ca0,00 ; Ca1,00 ; Na0,00 et Na1,00. Les incertitudes sur la position du barycentre et la largeur à mi-hauteur sont respectivement égales à 0,5 ppm et 0,1 kHz.

Selon les rapports CaX et NaX, la position du barycentre est comprise entre -93,7 ppm et -95,9 ppm. D'après les tables du déplacement chimique du silicium en fonction du nombre d'atomes d'oxygène pontants et du nombre d'atomes d'aluminium présents en tant que seconds voisins (Tableau 13), les valeurs du barycentre indiquent la présence majoritaire d'unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4_{(2\text{Al})}$, même si d'autres d'espèces moins polymérisées sont également présentes. Ceci témoigne d'un réseau vitreux assez polymérisé et de la présence de deux atomes d'aluminium dans l'environnement du silicium, ce qui est en accord avec la valeur du rapport Si/Al, égale à 1,4 pour chaque verre.

Lorsque le sodium est substitué par du calcium (Figure 11 (A)), un élargissement du spectre RMN ^{29}Si est observé. Un tel résultat a déjà été observé pour des verres peralcalins⁹, où il est supposé que l'équilibre $\text{SiO}_4 2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^4 + \text{Q}^2$ est déplacé vers la droite lorsque la force de champ des ions modificateurs augmente (cas d'une substitution de Na^+ par Ca^{2+}). L'élargissement du spectre ne serait pas dû à une repolymérisation du réseau vitreux mais à une plus grande diversité des unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ pour le verre calcique Ca1,00 que pour le verre sodique Ca0,00. Un constat similaire, mais de moindre intensité, est observé lorsque le sodium est substitué par du lithium (Figure 11 (B)).

Rappel : Les forces de champ des cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} sont respectivement égales à 0,19 ; 0,23 et 0,33 Å⁻².

Ces modifications, si faibles soient-elles, mettent en évidence que les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} sont présents dans l'environnement du silicium : dans la seconde sphère de coordinence en tant que cations modificateurs de réseau (espèces Q^n $n < 4$, même si ces espèces sont minoritaires), et éventuellement dans le voisinage des autres formateurs (AlO_4 , BO_4) situés dans la seconde sphère de coordinence du silicium, participant à la distribution des environnements silicatés. Ces cations n'ont donc pas uniquement un rôle de compensateur de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4^-]$, ce qui est en accord avec les résultats RMN ^{23}Na MAS, où il a été montré que les ions sodium ont également un rôle de modificateur de réseau (paragraphe I.4.1). Il est également important de souligner que ces évolutions structurales sont faibles et que par conséquent, l'environnement du silicium est globalement stable au centre du domaine de composition.

I.5. BILAN MICROSTRUCTURAL ET STRUCTURAL SUR LES SÉRIES CaX ET NaX

La microstructure et la structure des verres des séries CaX et NaX ont respectivement été étudiées par DRX – MEB – MET et spectroscopie RMN (^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{11}B).

En termes de microstructure, la substitution de Na_2O par CaO a pour conséquence de favoriser l'homogénéité des verres refroidis à 1°C/min (lorsque le rapport CaX est supérieur à 0,25 – 0,50 : aucun phénomène de séparation de phases et aucune apparition de pics de

cristallisation ne sont observées). Cette observation peut être due à une plus grande distribution des espèces chimiques, en particulier avec la présence d'espèces hautement coordonnées de l'aluminium, participant à un plus haut degré de désordre. Cette substitution a également pour conséquence une augmentation de la température de transition vitreuse de 100°C sur la plage d'étude, ce qui suggère l'existence de motifs moléculaires peu mobiles dans la fonte, certainement organisés autour des cations multivalents. En revanche la substitution de Na_2O par Li_2O n'a pas d'effet sur la microstructure des verres peralumineux qui présentent de bonnes caractéristiques d'homogénéité après un refroidissement lent.

D'un point de vue structural, ces analyses ont montré que le réseau des verres peralumineux est un réseau assez polymérisé, présentant des caractéristiques structurales uniformes sur le domaine d'étude et constitué majoritairement de SiO_4 Q^4 , AlO_4 et BO_3 . Les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} ont principalement un rôle de compensateur de charges des entités AlO_4 , mais également, dans une moindre mesure, un rôle de modificateur de réseau en venant former des atomes d'oxygène non pontants auprès du silicium. En revanche, ces cations semblent absents ou peu présents dans l'environnement du bore, les entités BO_4 étant préférentiellement compensées par les ions terres. Dans les verres peralumineux, les ions terres rares ont donc un double rôle : celui de compensateur de charge (entités AlO_4 et BO_4) mais aussi celui de modificateur de réseau (déjà mis en évidence par E. Gasnier⁷). C'est la présence des ions terres rares qui assure la stabilité du réseau vitreux peralumineux, en venant pallier le déficit de charges positives des alcalins et alcalino-terreux vis-à-vis des ions aluminium (le lanthane vient compléter le manque d'alcalins et d'alcalino-terreux pour la compensation des AlO_4). Ces résultats constituent des différences notables vis-à-vis des verres peralcalins, où les alcalins et alcalino-terreux ont principalement un rôle de modificateur de réseau. Notons également que dans les verres peralcalins, où la proportion d'entités AlO_4 est égale à 100% (compensées par les ions Na^+) et celle en BO_4 environ égale à 38% (compensées par Na^+ et Ca^{2+}), les ions terres rares ont uniquement un rôle de modificateur de réseau^{9,11}. C'est probablement la polyvalence structurale des ions terres rares dans les verres peralumineux qui leur permet une bonne insertion dans le réseau vitreux. Cette insertion des ions terres rares, favorisée dans le domaine peralumineux, pourrait être à l'origine de la meilleure résistance à la dévitrification des verres peralumineux comparée aux verres peralcalins.

Ces analyses structurales ont également montré que la substitution de Na_2O par CaO entraîne une légère baisse de la proportion d' AlO_4 (93 % contre 89 % de l'aluminium total), au profit des entités AlO_5 (6 % contre 9%). Les cations multivalents entraînent une plus grande diversité des espèces moléculaires (notamment en favorisant les formes hautement coordonnées de l'aluminium dans les verres peralumineux) et un meilleur degré de désordre, favorable à l'homogénéité de la matrice vitreuse (paragraphe I.2.2 et chapitre 3, paragraphe V.3). La substitution de Na_2O par Li_2O n'a pas ou très peu d'effet sur la structure des verres

peralumineux, et notamment sur la compensation des entités AlO_4 , pouvant expliquer le fait que le sodium et le lithium aient des rôles microstructuraux identiques (paragraphe I.3.2 et chapitre 3, paragraphe V.3). L'aptitude des cations La^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ et Li^+ à occuper des sites structuraux multiples participe favorablement au désordre structural et chimique et donc à l'homogénéité constatée des verres.

II. DÉFINITION D'UN DOMAINE OPTIMISÉ DE COMPOSITION

II.1. OBJECTIF ET MÉTHODE APPLIQUÉE

Les caractérisations des propriétés physico-chimiques des verres peralumineux du plan d'expériences (chapitre 3) ont mis en évidence des zones du domaine de composition menant à des verres trop visqueux et/ou hétérogènes. Un domaine optimisé de composition peut être défini sur la base des modèles définis au chapitre 3. Pour ce faire, le domaine expérimental initial peut être tronqué en éliminant les compositions associées à une viscosité trop élevée, une T_g trop faible ainsi qu'à des phénomènes de séparation de phases et/ou de cristallisation. Deux méthodes existent pour y parvenir :

- **Redéfinir les contraintes individuelles** (voir Tableau 1, chapitre 3), c'est-à-dire réajuster les teneurs minimales ou maximales de chaque oxyde. Dans notre cas, on se limitera aux deux oxydes les plus influents sur chaque propriété (un oxyde ayant un effet positif et un oxyde ayant un effet négatif).
- **Ajuster et/ou ajouter des contraintes relationnelles** (les contraintes relationnelles définies lors de la conception du domaine expérimental sont rappelées au paragraphe II.2.1.b au chapitre 3). L'ajout de nouvelles contraintes relationnelles sera notamment basé sur les modèles empiriques déterminés au chapitre 3 (paragraphe III.3.1 ; IV.3.1 et V.3.1).

Notons que la durabilité chimique n'ayant pas été modélisée dans cette étude, il n'est pas possible d'estimer les zones du domaine correspondant potentiellement à des verres peu durables. Toutefois, la durabilité chimique de certains verres du plan d'expériences, élaborés avec l'ensemble du spectre de PFA simulé, a été étudiée au chapitre 5. Il est en particulier montré qu'à l'exception du verre le plus riche en oxyde de bore ($[\text{B}_2\text{O}_3] = 30\%$ molaires), les verres peralumineux sont très résistants à l'altération. Afin d'élaborer des verres supposés résistants à l'altération, la teneur en oxyde de bore a été limitée à 25% molaires. Une étude plus approfondie sur la durabilité chimique des verres peralumineux simplifiés mériterait d'être menée.

Par ailleurs, la température de transition vitreuse des verres peralumineux étant au minimum égale à 571°C et donc toujours supérieure à la valeur spécifiée dans le cahier de charges (515°C), aucune nouvelle contrainte n'a été ajoutée.

Dans le but de déterminer quels sont les ajouts/modifications de contraintes les plus pertinents, une étude statistique a été réalisée. Cette étude est basée sur l'analyse des propriétés physico-chimiques de 100 000 compositions tirées aléatoirement dans le domaine expérimental⁽¹¹⁾. Cette étude statistique vise à déterminer non seulement si ces nouvelles contraintes sont efficaces en termes d'optimisation, mais également si elles n'ont pas pour conséquence de trop restreindre la taille du domaine⁽¹²⁾. En effet, conserver un grand domaine de composition, c'est-à-dire peu tronqué, est un critère important afin de conserver une flexibilité de composition et de pouvoir choisir entre plusieurs compositions.

II.2. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE HOMOGENÈNE

Avant tout ajout et/ou modification des contraintes, il est à noter que sur les 100 000 compositions tirées aléatoirement au sein du domaine expérimental, près de 80 % d'entre elles sont prédites comme homogènes à la fois après trempe et refroidissement à 1°C/min (Tableau 15).

Remarque : Un verre est prédit comme homogène si et seulement si la valeur du bilan de charges est inférieure ou égale à 35 et si les valeurs des indices $\hat{\Phi}_{(CP)}$, $\hat{\Phi}_{(RLT)}$, $\hat{K}_{(LaBO_3)}$ et $\hat{K}_{(La_3Si_2BO_{10})}$ sont respectivement supérieures à 2,7 ; 2,7 ; 2,9 et 3,1 (voir paragraphe V, chapitre 3 pour plus de détails).

II.2.1. Redéfinition des contraintes individuelles

Les oxydes les plus influents sur l'homogénéité des verres peralumineux sont La_2O_3 qui a un effet défavorable (négatif) et Al_2O_3 qui a un effet favorable (positif). Des essais de réajustement de la teneur en Al_2O_3 jusqu'à 16 % molaires (au lieu de 12% molaires) et de la teneur maximale en La_2O_3 jusqu'à 6,5 % molaires (au lieu de 8% molaires) ont été étudiés (Tableau 15).

⁽¹¹⁾ Les 100 000 compositions ont été tirées aléatoirement au sein du domaine expérimental. Elles sont réparties de façon homogène et respectent toutes les contraintes individuelles et relationnelles définies au paragraphe II.2.1 du chapitre 3. Ces compositions permettent de représenter fidèlement l'ensemble du domaine expérimental.

⁽¹²⁾ La taille du nouveau domaine de composition est définie comme le pourcentage de verres qui respecte les nouvelles contraintes au sein de ces 100 000 compositions.

Contraintes		Effet de la contrainte sur le domaine expérimental		Effet de la contrainte sur les autres propriétés physico-chimiques	
		Taille du domaine après la contrainte (%)	% Verres homogènes (CP et RLT)	Fluidité	T_g
Pas de nouvelle contrainte ($[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 12\% \text{ mol.}$ et $[\text{La}_2\text{O}_3] \leq 8,0\% \text{ mol.}$)		100	80	/	/
Ajustement $[\text{Al}_2\text{O}_3]$	$[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 14\% \text{ molaires}$	96	81	↘	↗
	$[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 15\% \text{ molaires}$	85	84	↘	↗
	$[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 16\% \text{ molaires}$	68	87	↘	↗
Ajustement $[\text{La}_2\text{O}_3]$	$[\text{La}_2\text{O}_3] \leq 7,5\% \text{ molaires}$	86	87	↘	↘
	$[\text{La}_2\text{O}_3] \leq 7,0\% \text{ molaires}$	73	90	↘	↘
	$[\text{La}_2\text{O}_3] \leq 6,5\% \text{ molaires}$	59	95	↘	↘

Tableau 15 : Effets des nouvelles contraintes individuelles sur la proportion de verres homogènes (CP et RLT), la taille du domaine et les propriétés physico-chimiques du verre (fluidité et T_g). Le sigle « ↗ » indique que l'effet est positif (c'est-à-dire favorable) sur les propriétés recherchées et le sigle « ↘ », que l'effet est négatif (soit défavorable).

D'après le Tableau 15, il apparaît que :

- **Limiter la teneur en La_2O_3 à 6,5 % molaires**, permet d'augmenter le pourcentage de verres homogènes de 80 à 95 %. Toutefois, cela a également pour conséquence d'une part, de réduire la taille du domaine à 59% de sa taille initiale et d'autre part, de dégrader certaines propriétés physico-chimiques du verre telles que la viscosité et la T_g .
- **Augmenter la teneur minimale en Al_2O_3 de 12,0 à 16,0 % molaires** ne permet qu'un gain de 7% de verres homogènes (de 80 à 87%), tout en réduisant significativement la taille du domaine (de 100% à 68% de sa taille initiale). Ceci signifie que l'application de cette contrainte supprimerait un nombre significatif de verres issus du domaine initial qui pourraient être homogènes malgré des teneurs en Al_2O_3 inférieures à 16,0 % molaires.

Au vu de ces tests, il apparaît que le réajustement des contraintes individuelles n'est pas très pertinent pour obtenir des verres homogènes.

II.2.2. Redéfinition et ajout de nouvelles contraintes relationnelles

Rappelons que les contraintes relationnelles introduites initialement pour préserver l'homogénéité des verres sont le rapport R_p ($0,25 \leq R_p \leq 0,43$) et le bilan de charges ($BC \geq 10$)⁽¹³⁾. Etant donné qu'aucune phase de type mullite n'a été observée lors des analyses microstructurales (chapitre 3), les contraintes $R_p \geq 0,25$ et $BC \geq 10$ sont à conserver. En

⁽¹³⁾ Un rapport $R_p \geq 0,25$ ainsi qu'un bilan de charges supérieur à 10 permettent de limiter le risque de cristallisation de mullite (voir chapitre 3 pour plus de détails).

revanche, la valeur maximale du rapport R_p (0,43) pourrait être abaissée afin de limiter la tendance à la dévitrification dans les verres sous forme de séparation de phases et de cristallisation des phases $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ et LaBO_3 (paragraphe V.3, chapitre 3). Afin de garantir l'élaboration de verres homogènes, une autre possibilité serait d'appliquer logiquement les modèles microstructuraux établis au chapitre 3, associés d'une borne maximale du bilan de charges estimée à 35 d'après la Figure 33 du chapitre 3 (Tableau 16).

Contraintes		Effet de la contrainte sur le domaine expérimental		Effet de la contrainte sur les autres propriétés physico-chimiques	
		Taille du domaine après la contrainte (%)	% Verres homogènes (CP et RLT)	Fluidité	T_g
Pas de nouvelle contrainte ($0,25 \leq R_p \leq 0,43$ et $BC \geq 10$)		100	80	/	/
Ajustement R_p	$0,25 \leq R_p \leq 0,41$	76	85	↘	↗
	$0,25 \leq R_p \leq 0,39$	54	90	↘	↗
	$0,25 \leq R_p \leq 0,37$	36	95	↘	↗
Ajustement modèles et BC	$10 \leq BC \leq 35$ et $\hat{\varphi}_{(CP)} \geq 2,7$; $\hat{\varphi}_{(RLT)} \geq 2,7$; $\hat{\kappa}_{(LaBO_3)} \geq 2,9$ et $\hat{\kappa}_{(La_3Si_2BO_{10})} \geq 3,1$	80	100	*	*

Tableau 16 : Effets des nouvelles contraintes relationnelles sur la proportion de verres homogènes (CP et RLT), la taille du domaine et les propriétés physico-chimiques du verre (fluidité et T_g). Le sigle « ↗ » indique que l'effet est positif (c'est-à-dire favorable) en vue des propriétés recherchées et le sigle « ↘ », que l'effet est négatif (soit défavorable). Lorsque le sigle « * » est mentionné, cela signifie qu'il n'a pas été possible de déterminer une tendance sur la propriété en question.

D'après le Tableau 16, une baisse du rapport R_p de 0,43 à 0,37 permet de passer d'un pourcentage de verres homogènes de 80 à 95 %. Toutefois, cette modification de la contrainte relationnelle restreindrait le domaine à seulement 36 % de sa taille initiale.

Afin d'élaborer des verres homogènes, les ajouts d'une valeur haute en termes de bilan de charges ($BC \leq 35$) mais aussi des modèles d'homogénéité établis au chapitre 3 apparaissent plus pertinents qu'ajuster la valeur du rapport R_p . En effet, ces nouvelles contraintes permettent d'obtenir un taux de verres homogènes après trempe et refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ égal à 100%, tout en réduisant que de 20% la taille du domaine.

II.3. DÉFINITION DE NOUVELLES CONTRAINTES POUR GARANTIR UN VERRE FLUIDE

Notons que seulement 56 % des compositions du domaine expérimental initial sont fluides à 1300°C .

Remarque : Les viscosités à 1300°C des 100 000 compositions ont été déterminées avec le modèle reliant la composition à la viscosité à 1300°C (Equation 17, chapitre 3). Un verre est dit fluide si sa viscosité est inférieure ou égale à 100 Poises.

II.3.1. Définition de nouvelles contraintes individuelles

Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'augmenter la teneur en La_2O_3 permet de fluidifier considérablement le verre alors qu'augmenter la teneur en SiO_2 provoque l'effet inverse. Par conséquent, la teneur minimale en La_2O_3 a été rehaussée jusqu'à 6,0 % molaires et celle en SiO_2 abaissée jusqu'à 45 % molaires. Les résultats obtenus en termes de taille de domaine et de pourcentage de verres fluides sont indiqués au Tableau 17.

Contraintes		Effet de la contrainte sur le domaine expérimental		Effet de la contrainte sur les autres propriétés physico-chimiques	
		Taille du domaine après la contrainte (%)	% Verres fluides à 1300°C	Homogénéité (CP – RLT)	T_g
Pas de nouvelle contrainte ($[\text{La}_2\text{O}_3] \geq 0$ % mol. et $[\text{SiO}_2] \leq 55$ % mol.)		100	56	/	/
Ajustement $[\text{La}_2\text{O}_3]$	$[\text{La}_2\text{O}_3] \geq 4,0$ % molaires	95	59	↘	↗
	$[\text{La}_2\text{O}_3] \geq 5,0$ % molaires	78	66	↘	↗
	$[\text{La}_2\text{O}_3] \geq 6,0$ % molaires	53	76	↘	↗
Ajustement $[\text{SiO}_2]$	$[\text{SiO}_2] \leq 52,0$ % molaires	97	58	Pas d'effet	↘
	$[\text{SiO}_2] \leq 49,0$ % molaires	78	71	Pas d'effet	↘
	$[\text{SiO}_2] \leq 45,0$ % molaires	26	98	Pas d'effet	↘

Tableau 17 : Effets des nouvelles contraintes individuelles sur la proportion de verres fluides à 1300°C, la taille du domaine et les propriétés physico-chimiques du verre (homogénéité et T_g). Le sigle « ↗ » indique que l'effet est positif en vue des propriétés recherchées et le sigle « ↘ », que l'effet est négatif.

D'après le Tableau 17, il apparaît :

- **Rehausser la teneur minimale en La_2O_3 de 0,0⁽¹⁴⁾ à 6,0 % molaires** permet un gain de 20% de verres fluides (76 % des verres avec $[\text{La}_2\text{O}_3] \geq 6,0$ % ont une viscosité inférieure ou égale à 100 Poises à 1300°C). Toutefois, cette contrainte a pour effet non seulement de réduire le domaine de composition à 53 % de sa taille initiale, mais également et surtout de favoriser la démixtion et la cristallisation des phases $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ et LaBO_3 .
- **Abaissier la teneur en SiO_2 de 55 à 45% molaires** a également un effet positif, cela permet de passer de 56 à 98 % de verres fluides. Cependant, l'ajout de cette contrainte restreindrait le domaine de composition à seulement 26 % de sa taille initiale.

⁽¹⁴⁾ Les contraintes individuelles en La_2O_3 sont 0,0 – 8,0 % molaires. Toutefois, la contrainte relationnelle CR5 ($\text{BC} \geq 10$), impose implicitement une teneur minimale à 2,9 % molaires.

Par conséquent, ces deux options ne peuvent être envisagées comme des solutions efficaces pour garantir l'élaboration de verres fluides.

II.3.2. Redéfinition et ajout de nouvelles contraintes relationnelles

Les contraintes relationnelles introduites initialement pour obtenir un verre fluide sont : limiter la somme $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$ à 69 % molaires et fixer un rapport $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ inférieur ou égal à 0,3. Les bornes de ces deux contraintes ont été révisées et les résultats sont présentés au Tableau 18. Dans le but d'élaborer des verres fluides à 1300°C, une autre possibilité est d'appliquer le modèle de viscosité défini au paragraphe IV.2.2 du chapitre 3.

Contraintes		Effet de la contrainte sur le domaine expérimental		Effet de la contrainte sur les autres propriétés physico-chimiques	
		Taille du domaine après la contrainte (%)	% Verres fluides à 1300°C	Homogénéité (CP – RLT)	T _g
Pas de nouvelle contrainte		100	56	-	-
Ajustement $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$	$[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) \geq 0,1$	60	60	Pas d'effet	↘
	$[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) \geq 0,2$	26	62	Pas d'effet	↘
	$[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) = 0,3$	1	63	Pas d'effet	↘
Ajustement $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$	$[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 66$ % molaires	86	71	↘	↘
	$[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 63$ % molaires	44	91	↘	↘
	$[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 60$ % molaires	10	97	↘	↘
Modèle viscosité	Modèle viscosité (Equation 17, Chapitre 3)	56	100	*	*

Tableau 18 : Effets des nouvelles contraintes relationnelles sur la proportion de verres fluides à 1300°C, la taille du domaine et les propriétés physico-chimiques du verre (homogénéité et T_g). Le sigle « ↗ » indique que l'effet est positif (c'est-à-dire favorable) en vue des propriétés recherchées et le sigle « ↘ », que l'effet est négatif (soit défavorable). Lorsque le sigle « * » est mentionné, cela signifie qu'il n'a pas été possible de déterminer une tendance sur la propriété en question.

Le Tableau 18 indique :

- **Imposer un rapport $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$** à des valeurs supérieures ou égales à 0,1 ; 0,2 voire 0,3 ne garantit pas d'avoir des verres fluides (seul un gain d'environ 3% de verres fluides est observé). Ceci est notamment dû au fait que la substitution de Na_2O par Li_2O est faible, au maximum de 3,0 % molaires. Par ailleurs, cette contrainte restreint considérablement le domaine, seuls 1 % des compositions ont un rapport $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ égal à 0,3.
- **Limiter la somme $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$ à 63% molaires** permet de passer de 56 à 91 % de verres fluides, tout en limitant le domaine à 44 % de sa taille initiale, ce qui représente un

bon compromis et confirme l'intérêt de cette contrainte, déjà utilisée pour la formulation de verres peralcalins pour le conditionnement des déchets nucléaires. Toutefois, cette contrainte a pour effet d'abaisser la T_g et de favoriser des phénomènes de cristallisation et de séparation de phases.

- **Le modèle de viscosité** défini au chapitre 3 permet non seulement de garantir un verre fluide, mais également de minimiser la troncature du domaine (seulement 44 % du domaine est tronqué).

Le modèle de viscosité présente le meilleur compromis entre fluidité du verre, taille du domaine et effet sur les autres propriétés physico-chimiques. Par conséquent, c'est cette contrainte qui a été retenue pour garantir un verre fluide.

II.4. BILAN SUR LE NOUVEAU DOMAINE DE COMPOSITION DES VERRES PERALUMINEUX SIMPLIFIÉS

Cette étude a montré qu'ajuster les bornes minimales et maximales de chaque oxyde diminue excessivement la taille du domaine et peut également dégrader significativement d'autres propriétés physico-chimiques du verre. La méthode la plus pertinente pour délimiter le domaine optimal de composition est l'ajout/modification des contraintes relationnelles. Ces contraintes, notamment issues des résultats expérimentaux et des modèles empiriques établis au chapitre 3, permettent d'obtenir un meilleur « rapport » entre optimisation de la formulation et taille du domaine.

L'ajout de ces contraintes garantit l'élaboration de verres fluides à 1300°C, homogènes après trempe et refroidissement à 1°C/min et caractérisés par des températures de transition vitreuse élevées. En ce qui concerne l'aspect durabilité chimique, seule la teneur en B_2O_3 a été abaissée à 25% molaires afin de formuler des verres supposés durables. Une étude plus approfondie sur la durabilité chimique des verres peralumineux simplifiés mériterait d'être réalisée pour mieux prendre en compte cet aspect. La taille de ce nouveau domaine de composition est estimée à 40 % de sa taille initiale, et c'est la contrainte liée à la fluidité de la fonte qui contribue le plus à en diminuer sa taille. Le nouveau domaine de composition est indiqué Tableau 19 et Tableau 20.

Variables (oxydes)	Gamme de variation retenue (% mol.)
SiO_2	$42,00 \leq x \leq 55,00$
B_2O_3	$14,00 \leq x \leq 25,00$
Na_2O	$4,00 \leq x \leq 12,00$
Li_2O	$0,00 \leq x \leq 3,00$
CaO	$2,00 \leq x \leq 8,00$
Al_2O_3	$12,00 \leq x \leq 20,00$
La_2O_3	$0,00 \leq x \leq 8,00$

Tableau 19 : Domaine de composition retenu : contraintes individuelles pour chaque oxyde (% molaire). Les gammes de variation indiquées en vert sont celles qui ont été modifiées depuis la conception du plan d'expériences.

Contraintes relationnelles
CR1 : $\sum_{i=1}^q x_i = 1,00$
CR2 : $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 69\% \text{ molaires}$
CR3 : $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) \leq 0,30$
CR4 : $0,25 \leq \text{Rp} \leq 0,43$
CR5 : $10 \leq 6*[\text{La}_2\text{O}_3] + 2*[\text{CaO}] + 2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{Li}_2\text{O}] - 2*90\%*[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2*10\%*[\text{B}_2\text{O}_3] \leq 35$
Modèle viscosité : $(1300^\circ\text{C}) \leq 100$
Modèle séparation de phases après trempe : $\hat{\phi}_{(CP)} > 2,7$
Modèle séparation de phases après refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$: $\hat{\phi}_{(RLT)} > 2,7$
Modèle cristallisation de la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ après refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$: $\hat{\kappa}_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})} > 3,1$
Modèle cristallisation de la phase LaBO_3 après refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$: $\hat{\kappa}_{(\text{LaBO}_3)} > 2,9$

Tableau 20 : Domaine de composition retenu : contraintes relationnelles (% molaire). Les gammes de variation indiquées en vert sont celles qui ont été modifiées ou ajoutées depuis la conception du plan d'expériences.

Pour rappel : les modèles empiriques de viscosité et d'homogénéité des verres sont définis ci-dessous :

- $\text{Log}(\widehat{\eta}_{(1300^\circ\text{C})}) = 5,00 * [\text{SiO}_2] - 0,65 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 0,77 * [\text{Na}_2\text{O}] - 5,23 * [\text{Li}_2\text{O}] + 2,56 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2,44 * [\text{CaO}] - 8,19 * [\text{La}_2\text{O}_3]$
- $\hat{\phi}_{(CP)} = 7,2 * [\text{SiO}_2] + 1,9 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 27,6 * [\text{Na}_2\text{O}] - 33,3 * [\text{Li}_2\text{O}] + 30,4 * [\text{Al}_2\text{O}_3] + 1,6 * [\text{CaO}] - 45,6 * [\text{La}_2\text{O}_3]$
- $\hat{\phi}_{(RLT)} = 4,2 * [\text{SiO}_2] + 5,1 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 41,3 * [\text{Na}_2\text{O}] - 24,5 * [\text{Li}_2\text{O}] + 49,9 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 16,6 * [\text{CaO}] - 72,4 * [\text{La}_2\text{O}_3]$
- $\hat{\kappa}_{(\text{LaBO}_3)} = 12,0 * [\text{SiO}_2] - 4,3 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 30,9 * [\text{Na}_2\text{O}] - 1,8 * [\text{Li}_2\text{O}] + 24,1 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2,3 * [\text{CaO}] - 42,6 * [\text{La}_2\text{O}_3]$
- $\hat{\kappa}_{(\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10})} = 4,3 * [\text{SiO}_2] - 11,1 * [\text{B}_2\text{O}_3] - 31,8 * [\text{Na}_2\text{O}] - 11,2 * [\text{Li}_2\text{O}] + 24,5 * [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2,7 * [\text{CaO}] - 35,2 * [\text{La}_2\text{O}_3]$

Dans ce nouveau domaine de composition, un exemple de formulation optimale dite « composition de référence » (Plex-opt) a été extraite (composition indiquée Tableau 21). Cette composition présente des propriétés physico-chimiques prédites et mesurées en parfait accord avec celles requises pour une élaboration en creuset froid (Tableau 22). Cette

composition a pour avantage de ne pas être aux bornes de ce nouveau domaine et donc de présenter un bon compromis entre fluidité et souplesse d'incorporation d'oxyde de terre rare.

Verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	La_2O_3
Plex-opt	45,00	20,20	4,00	1,71	17,50	4,59	7,00
Plex-15	46,80	19,70	6,00	1,00	16,80	3,80	5,80

Tableau 21 : Composition molaire du verre de référence Plex-opt et du verre Plex-15 (centre du domaine).

Par rapport à la composition située au centre du domaine expérimental (Plex-15), la composition de référence (Plex-opt) présente une teneur en SiO_2 plus faible ainsi qu'une teneur en La_2O_3 supérieure notamment afin d'être plus fluide à 1300°C . Par ailleurs, les caractérisations microstructurales et structurales des séries NaX et CaX ont montré qu'il est préférable de substituer le sodium par du calcium et du lithium. En effet, la substitution du sodium par du calcium entraîne une plus grande diversité des espèces moléculaires, notamment en favorisant les formes hautement coordonnées de l'aluminium, ce qui favorise la mixité du réseau et donc l'homogénéité des verres peralumineux. Si la substitution du sodium par du lithium n'entraîne que peu de conséquences sur la microstructure et la structure des verres peralumineux, elle permet en revanche de fluidifier la fonte. Par conséquent, pour déterminer la composition du verre Plex-opt, la teneur en Na_2O a été diminuée au profit de celles en CaO et Li_2O afin d'abaisser la viscosité de la fonte tout en favorisant le caractère homogène du verre. Ces modifications permettent notamment de formuler un verre fluide à 1250°C (97 Poises pour le verre Plex-opt contre 146 Poises pour le verre Plex-15).

Verre		Viscosité (Poises)			T_g ($^\circ\text{C}$)	Homogénéité (DRX – MEB – MET)	
		1300 $^\circ\text{C}$	1250 $^\circ\text{C}$	1200 $^\circ\text{C}$		CP	RLT
Plex-opt	Propriétés mesurées	55	97	183	656	Homogène	Homogène
	Propriétés prédites	58	102	202	660	Homogène	Homogène
Plex-15	Propriétés mesurées	83	146	275	646	Homogène	Homogène
	Propriétés prédites	97	168	327	651	Homogène	Homogène

Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques du verre de référence Plex-opt. Sont distinguées les propriétés physico-chimiques mesurées expérimentalement de celles prédites par les modèles adéquats (modèles vus au chapitre 3). Les propriétés mesurées sont notées en vert et celles prédites sont notées en bleu.

III. CONCLUSION

La microstructure et la structure des verres des séries CaX et NaX ont été respectivement étudiées par DRX – MEB – MET et spectroscopie RMN (^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{11}B).

Les caractérisations microstructurales de ces deux séries de verres ont confirmé le fait que la substitution de Na_2O par Li_2O ne provoque que peu, voire pas de modification de la microstructure du verre, tandis que celle de Na_2O par CaO a un effet significatif et favorable sur l'homogénéité des verres refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les caractérisations structurales ont montré que le réseau vitreux peralumineux est un réseau assez polymérisé et constitué majoritairement de SiO_4 Q^4 , AlO_4 et BO_3 . Les analyses RMN mettent en évidence des rôles structuraux similaires pour les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} , à savoir principalement celui de compenser les entités AlO_4 et dans une moindre mesure, celui de former des atomes d'oxygène non pontants auprès des atomes de silicium. Par ailleurs, les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} étant en défaut vis-à-vis des ions aluminium, c'est la présence des ions terres rares qui permet d'assurer la stabilité du réseaux vitreux, en venant compenser les entités AlO_4 (~ 90 % de l'aluminium total) mais également, dans une moindre mesure, les entités BO_4 (~ 8 du bore total). Il est probable que l'aptitude des ions La^{3+} à compenser des entités AlO_4 confère aux verres peralumineux plus de facilité à insérer les ions terres rares dans le réseau et donc garantie une plus faible tendance à la dévitrification que les verres peralcalins (où les ions terres rares ont uniquement un rôle de modificateur de réseau). La polyvalence des cations modificateurs de réseau dans les réseaux peralumineux est une source très favorable de désordre à la fois chimique au sens de la richesse des environnements moléculaires, et structural (déformation géométrique des sites selon la nature du cation compensateur de charge par exemple). Par ailleurs, la substitution du sodium par du calcium a pour effet d'augmenter la proportion d' AlO_5 (de 6 à 9 % de l'aluminium total). Cette hausse de la proportion d' AlO_5 favorise le désordre structural et chimique, ce qui pourrait être à l'origine de la plus faible tendance à la dévitrification des verres riches en calcium (paragraphe I.2.2 et chapitre 3). De façon analogue, la substitution de Na_2O par Li_2O n'ayant pas de conséquence structurale, il peut être supposé que c'est parce que Na^+ et Li^+ ont le même rôle structural qu'ils ont aussi le même rôle microstructural (paragraphe I.3.2 et chapitre 3).

Cette meilleure vision de l'organisation structurale des verres peralumineux, ainsi que les modèles empiriques établis au chapitre 3, nous ont permis de réduire le domaine expérimental à un domaine d'intérêt. Tous les verres issus de ce domaine d'intérêt présentent des propriétés physico-chimiques en parfait accord avec les spécificités requises, à savoir fluidité à 1300°C , homogénéité après trempe et refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, T_g élevée et enfin

durabilité chimique. Une composition de référence, la composition Plex-opt, a été extraite de ce nouveau domaine et ses propriétés physico-chimiques ont été prédites avec les modèles correspondants. Les caractérisations microstructurales de cette composition ont été présentées au chapitre 3 pour le verre simplifié à 7 oxydes et seront présentées au chapitre 5 pour le verre complexe à 21 oxydes.

Notons qu'au vu des résultats de la série NaX, où il a été montré que le lithium et le sodium ont les mêmes rôles structuraux et microstructuraux, il pourrait être envisagé en tant que perspective, de supprimer les contraintes liées à la teneur en Li_2O ($[\text{Li}_2\text{O}] \leq 3,0$ % molaires et $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]) \leq 0,30$). La gamme de variation de Li_2O serait alors de 0,0 à 7,0 % molaires (gamme de variation de la série NaX). Cette perspective permettrait d'augmenter davantage la fluidité et de formuler des verres simplifiés avec des viscosités de l'ordre de 80 Poises à 1200°C ⁽¹⁵⁾. Ceci ne reste qu'à l'état de perspective, et il faudrait confirmer le fait que les propriétés physico-chimiques du verre telles que la durabilité chimique ne soient pas dégradées par ces modifications.

⁽¹⁵⁾ La viscosité du verre est calculée à l'aide de l'Equation 16 du chapitre 3. Les verres avec une teneur en Li_2O comprise entre 3,0 et 7,0 % molaires étant légèrement en dehors du domaine expérimental, où les modèles ont été déterminés, il a été fait l'hypothèse que l'évolution des propriétés est linéaire à proximité de cette frontière.

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," Journal of Non-Crystalline Solids **1** (3), 235-261 (1969).
- 2 Bunker B.C, Tallant D.R, Kirkpatrick R.J, and Turner G.L, Phys. Chem. Glass **31** (30) (1990).
- 3 Jonathan F. Stebbins, "Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance," Solid State Ionics **112** (1–2), 137-141 (1998).
- 4 Lin-Shu Du and Jonathan F. Stebbins, "Site connectivities in sodium aluminoborate glasses: multinuclear and multiple quantum NMR results," Solid State Nuclear Magnetic Resonance **27** (1–2), 37-49 (2005).
- 5 Kenneth Mackenzie and Mark Smith, "Preface", dans *Pergamon Materials Series*, edited by J. D. MacKenzie Kenneth and E. Smith Mark (Pergamon, 2002), Vol. 6, pp. v-vii.
- 6 D. Massiot et al., Magn. Reson.Chem. **40** (2002).
- 7 Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs", 2013.
- 8 Julien Hiet, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides", 2009.
- 9 Arnaud Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare", 2007.
- 10 A. Dietzel, Z. Electrochem **48** (1942).
- 11 Isabelle Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue", 2004.
- 12 Lin-Shu Du and Jonathan F. Stebbins, "Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **315** (3), 239-255 (2003).
- 13 G. Engelhardt, M. Nofz, M. Mägi, E. Lippmaa, and F.G Wilshmann, Phys. Chem. Glasses **26** (157) (1985).

Chapitre 5.

Etude des verres peralumineux complexes

I. ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES À 22,5% EN PFA	178
I.1. CHOIX DES COMPOSITIONS	178
I.2. ÉLABORATION DES VERRES COMPLEXES À 22,5% PFA (SANS PLATINOÏDES)	180
I.3. CAS DU VERRE PLEX-OPTC-22,5 (ÉLABORATION AVEC PLATINOÏDES ET À PLUS BASSE TEMPÉRATURE)	188
I.4. BILAN DE L'ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX À 22,5% PFA.....	192
II. AUGMENTATION DE LA TENEUR EN PFA	193
II.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES	193
II.2. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES	194
II.3. BILAN SUR L'HOMOGENÉITÉ DES VERRES PERALUMINEUX AVEC UNE TENEUR EN PFA CROISSANTE	198
III. DURABILITÉ CHIMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX	200
III.1. MÉCANISMES ET CINÉTIQUES D'ALTÉRATION DES VERRES PAR L'EAU.....	200
III.2. PRÉSENTATION DES VERRES ALTÉRÉS ET SUIVI DE L'ALTÉRATION	203
III.3. VITESSE INITIALE D'ALTÉRATION V_0	204
III.4. VITESSE RÉSIDUELLE D'ALTÉRATION V_R	206
III.5. REPRISES D'ALTÉRATION.....	213
III.6. BILAN SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRES PERALUMINEUX	220
IV. CONCLUSION	222
V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	225

Chapitre 5.

Étude des verres peralumineux « complexes »

Jusqu'ici l'étude des verres peralumineux a été réalisée au travers de la construction d'un plan d'expériences et de séries paramétriques sur des verres simplifiés à sept oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$). Pour valider la transposition faite entre verres complexes (incorporant l'ensemble du spectre de déchets simulé) et verres simplifiés, quelques verres ciblés du plan d'expériences ont été sélectionnés et élaborés avec l'ensemble du spectre de PFA simulé (solution de déchet de type « UOX3 » avec gestion groupée des fines de dissolution). Le but est de vérifier la transposition des résultats du plan d'expériences obtenus sur des verres simplifiés aux verres complexes en termes de T_g , viscosité et microstructure. En particulier en s'intéressant à analyser l'influence de la présence d'éléments écartés au sein des verres simplifiés, reconnus pour être potentiellement gênants à la vitrification des verres peralcalins, tels que le molybdène. Une teneur « nominale » en PFA de 22,5 % massiques a été choisie pour être comparable à la teneur incorporée dans les verres HTI peralcalins (voir chapitre 1, paragraphe II.2)

Une première partie présente le choix des compositions et des résultats acquis sur des systèmes complexes (20 - 23 oxydes) avec un taux de charges de 22,5 % massiques en PFA, notamment en termes d'élaboration et de caractérisation des propriétés physico-chimiques (viscosité, T_g et microstructure) ; une seconde partie vise à déterminer, via une augmentation de la teneur en PFA, les limites d'incorporation en PFA des verres peralumineux et d'identifier ainsi les éléments de plus faible solubilité. La durabilité chimique de ces matrices a également été caractérisée en déterminant leur vitesse initiale et résiduelle d'altération (en eau pure et/ou en eau du COx (Callovo-Oxfordien)). Par ailleurs, afin de mieux appréhender d'éventuels phénomènes de reprise d'altération pouvant intervenir lors du stockage du colis de verre, l'altération des verres peralumineux en conditions extrêmement pénalisantes a également été étudiée ($T = 90^\circ\text{C}$, pH imposé à des valeurs élevées).

Ces données ont été comparées avec celles connues pour les verres peralcalins tels que le verre R7T7 et les verres HTI-20,5% et HTI-22,5% (présentés au chapitre 1) afin de mieux comparer les performances des matrices peralumineuses et peralcalines.

I. ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES À 22,5% EN PFA

I.1. CHOIX DES COMPOSITIONS

I.1.1. Des compositions de verres réels aux compositions de verres complexes simulés

Les verres de conditionnement contenant l'ensemble des éléments présents dans les solutions de PFA sont constitués d'une quarantaine d'oxydes. Au laboratoire, en milieu inactif, les éléments radioactifs sont simulés par des éléments non radioactifs et d'autres éliminés et/ou substitués par des éléments chimiques ayant des propriétés semblables :

- Les éléments présents en quantité insignifiante tels que GeO_2 et As_2O_3 (~0,001 % massiques) ont été éliminés.
- Les éléments présents en faible quantité ont été substitués par des oxydes présentant des propriétés physico-chimiques similaires. Ainsi : Ag_2O , CdO , SnO_2 , Sb_2O_3 , In_2O_3 ont été substitués par BaO ; Rb_2O par Cs_2O ; SeO_2 par TeO_2 et TcO_2 par MnO_2 .
- Les oxydes de terres rares (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 et Dy_2O_3) ont été simulés par La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 et Nd_2O_3). Cette substitution est totalement justifiée par le fait que leur quantité représente plus de 90 % de l'ensemble des terres rares présentes dans les solutions de déchets. Ainsi, Pm_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 et Dy_2O_3 sont substitués par La_2O_3 ; PuO_2 par Ce_2O_3 et UO_2 , NpO_2 , AmO_2 et CmO_2 par Nd_2O_3 .

Ainsi dans les verres dits « complexes », la quasi-totalité du déchet (99,999 % massiques) est représentée/substituée. Le système passe d'une quarantaine d'oxydes à 23 oxydes.

I.1.2. Des compositions de verres complexes simulés aux verres simplifiés

Pour rappel, les simplifications utilisées pour passer des verres complexes simulés aux verres simplifiés sont les suivantes :

- Na_2O et Li_2O représentent l'ensemble des alcalins présents dans les verres complexes (Na_2O , Li_2O , Cs_2O et Rb_2O).
- CaO représentent l'ensemble des alcalino-terreux présents dans les verres complexes (CaO , SrO et BaO).
- La_2O_3 représente l'ensemble des terres rares (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 et Dy_2O_3) et des actinides mineurs (UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 et CmO_2) présents dans les verres complexes.
- Les platinoïdes (Pd , Rh , Ru) sont éliminés.
- Les éléments additionnels hors PFA P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et NiO sont éliminés
- Les éléments additionnels ZrO_2 , MoO_3 , MnO_2 et TeO_2 sont éliminés.

Dans les verres simplifiés, les PFA sont représentés à environ 60 % massiques. A titre de comparaison, dans le cas d'une composition peralcaline « classique » de type « UOX3 » avec ajustage et sans fines de dissolution, environ 80 % massiques des PFA sont représentés. Il est donc nécessaire d'étudier sur verres complexes l'effet de ces éléments éliminés et plus particulièrement du ZrO_2 et MoO_3 (représentant respectivement 13% et 14% massiques des PFA)

I.1.3. Choix des compositions et élaboration des verres complexes

Cinq verres simplifiés (7 oxydes) ont été élaborés en verres complexes (20 – 23 oxydes) avec un taux de charges de 22,5 % massiques en PFA, puis caractérisés en termes de viscosité, température de transition vitreuse, homogénéité (CP et RLT) et durabilité chimique (vitesse initiale et résiduelle d'altération). Parmi ces cinq verres simplifiés:

- Quatre verres répondent aux critères de fluidité, de T_g et d'homogénéité (CP et RLT) désirés (Plex-1, Plex-2, Plex-12 et Plex-opt).
- Un verre présente des phénomènes de séparation de phases et de cristallisation ($LaBO_3$) lors du refroidissement à $1^\circ C/min$ (Plex-11).

Ils seront notés par la suite Plex-iC-22,5, avec $i = 1, 2, 11, 12$ ou opt ; les compositions massiques sont indiquées au Tableau 1.

Ces cinq verres ont été élaborés en four à moufle sans agitation à $1350^\circ C$, via un mélange de poudres d'oxydes et sans platinoïdes (selon un procédé d'élaboration en deux fusions successives décrit en Annexe 2). Les platinoïdes ont été éliminés afin d'éviter un phénomène de sédimentation des particules insolubles en fond de creuset dû à l'absence d'agitation du bain de verre en four à moufle.

Par ailleurs, dans le cas du verre Plex-optC-22,5, une élaboration par voie fritte de verre plus calcinat avec platinoïdes a été réalisée en four Saint-Gobain avec agitation. Des élaborations à plus basses températures ($T=1250^\circ C$) ont également été réalisées via un mélange de poudres d'oxydes et via un mélange de fritte de verre plus calcinat. Ces verres sont respectivement notés Plex-optC-22,5 (1250°C-FC) et Plex-optC-22,5 (1250°C), avec FC pour fritte de verre plus calcinat. La composition massique des verres de cette étude est indiquée au Tableau 1.

	Plex-1C -22,5	Plex-2C -22,5	Plex-11C -22,5	Plex-12C -22,5	Plex-optC -22,5	Plex-optC -22,5 (1250°C)	Plex-optC -22,5 (1250°C-FC)
SiO ₂	22,84	22,95	24,08	28,17	25,98	25,98	25,12
B ₂ O ₃	14,68	9,44	19,93	23,31	13,52	13,52	13,07
Na ₂ O	2,03	2,71	2,25	4,01	2,16	2,16	2,22
Li ₂ O	0,00	0,64	0,56	0,93	0,54	0,54	0,54
Al ₂ O ₃	20,64	20,95	12,75	17,23	18,88	18,88	18,78
CaO	0,64	3,71	0,29	0,47	1,84	1,84	1,92
ZrO ₂	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27	2,92
MoO ₃	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,05
RuO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,80
Pd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,22
Rh	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃ (fritte+PFA)	18,28	18,72	19,25	5,00	16,2	16,2	17,30
Ce ₂ O ₃	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,64
Pr ₂ O ₃	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,76
Nd ₂ O ₃	5,44	5,44	5,44	5,44	5,44	5,44	4,46
Autres oxydes (déchet)	6,07	6,07	6,07	6,07	6,07	6,07	5,21
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
TR ₂ O ₃	26,41	26,85	27,38	13,13	24,33	24,33	24,16
PFA	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
Platinoïdes	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,02

Tableau 1 : Compositions massiques des verres à 22,5 % massiques en PFA : Plex-1C-22,5 ; Plex-2C-22,5 ; Plex-11C-22,5 ; Plex-12C-22,5 ; Plex-optC-22,5 ; Plex-optC-22,5 (1250°C) et Plex-optC-22,5 (1250°C-FC).

Remarque : L'apport du déchet en La₂O₃ est de 2,25 % massiques, le reste étant apporté par la fritte afin de fluidifier le verre.

I.2. ÉLABORATION DES VERRES COMPLEXES À 22,5% PFA (SANS PLATINOÏDES)

I.2.1. Etude de la microstructure des verres coulés sur plaque

A l'issue de leur élaboration en four à moufle, les verres coulés sur plaque sont homogènes et translucides à l'œil nu, à l'exception du verre Plex-11C-22,5 CP qui est totalement opaque. La couleur ambrée du verre est apportée par certains éléments constitutifs du déchet tels que le fer. A noter que dans le cas du verre Plex-1C-22,5 CP, quelques amas blancs sont visibles en fin de coulée et au fond du creuset (Figure 1).

Malgré tout, l'analyse par diffraction des rayons X atteste de l'état amorphe de ces verres (Figure 2).

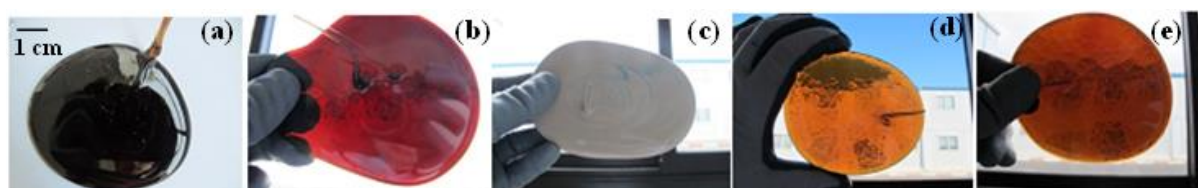


Figure 1 : Observations macroscopiques des verres (a) Plex-1C-22,5 CP ; (b) Plex-2C-22,5 CP ; (c) Plex-11C-22,5 CP ; (d) Plex-12C-22,5 CP ; (e) Plex-optC-22,5 CP. Avec CP : coulé sur plaque.

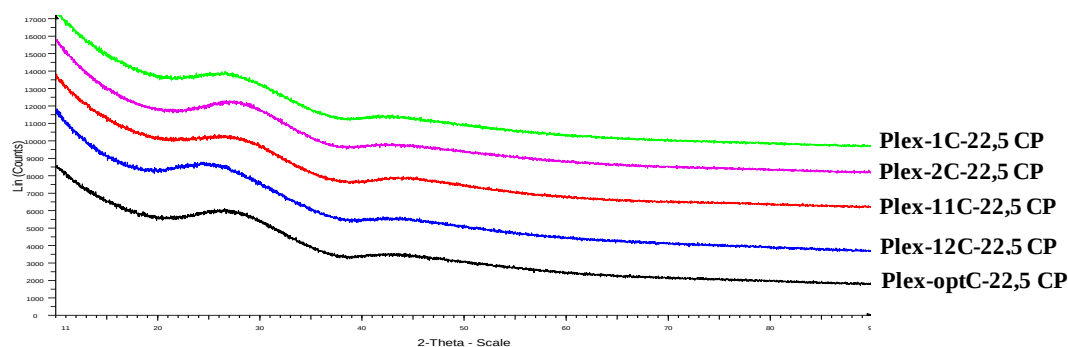


Figure 2 : Diffractogrammes des rayons X des verres Plex-1C-22,5 CP ; Plex-2C-22,5 CP ; Plex-11C-22,5 CP ; Plex-12C-22,5 CP ; Plex-optC-22,5 CP.

Les observations MEB des verres coulés sur plaque sont présentées à la (Figure 3).

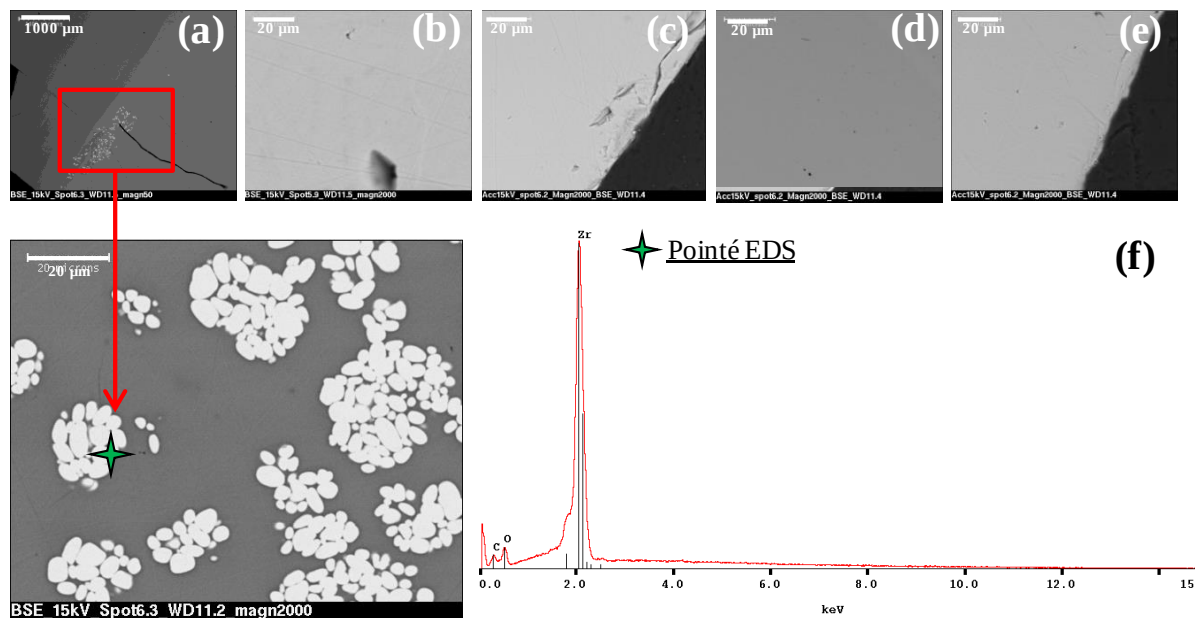


Figure 3 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) des verres (a) Plex-1C-22,5 CP ; (b) Plex-2C-22,5 CP ; (c) Plex-11C-22,5 CP ; (d) Plex-12C-22,5 CP ; (e) Plex-optC-22,5 CP. (f) Pointé EDS sur un amas blanc présent pour le verre Plex-1C-22,5 CP.

L'homogénéité des verres coulés sur plaque est confirmée à l'échelle du micromètre. Seul l'échantillon Plex-1C-22,5 CP présente quelques petits cristaux ellipsoïdaux et de contraste blanc, de taille d'environ 5 μm et répartis en amas d'environ 20 – 30 μm (Figure 3.a). Ces hétérogénéités, observées uniquement en fond de coulée, sont enrichies en Zr et O d'après les analyses EDS. L'absence d'hétérogénéité à l'échelle du MEB pour l'échantillon Plex-11C-22,5 CP, laisse supposer que l'opacité de ce verre est due, comme pour l'échantillon simplifié Plex-11 CP, à une séparation de phases de taille nanométrique (chapitre 3, paragraphe V.1).

I.2.2. Etude de la microstructure des verres refroidis à 1°C/min

Afin de simuler le refroidissement du verre à cœur de conteneur, les verres ont été soumis à une descente en température de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Les verres Plex-1C-22,5 RLT, Plex-2C-22,5 RLT, Plex-12C-22,5 RLT et Plex-optC-22,5 RLT sont visuellement homogènes, tandis que l'échantillon Plex-11C-22,5 RLT est totalement opaque (Figure 4).

A l'exception du verre Plex-1C-22,5 RLT, où l'analyse par diffraction des rayons X met en évidence la présence d'une phase ZrO_2 Baddeleyite (structure monoclinique) et d'une phase mullite de composition type $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (structure orthorhombique), les autres verres apparaissent amorphes y compris le verre opaque Plex-11C-22,5 RLT (Figure 5).



Figure 4 : Observations macroscopiques des verres (a) Plex-1C-22,5 RLT ; (b) Plex-2C-22,5 RLT ; (c) Plex-11C-22,5 RLT ; (d) Plex-12C-22,5 RLT ; (e) Plex-optC-22,5 RLT.

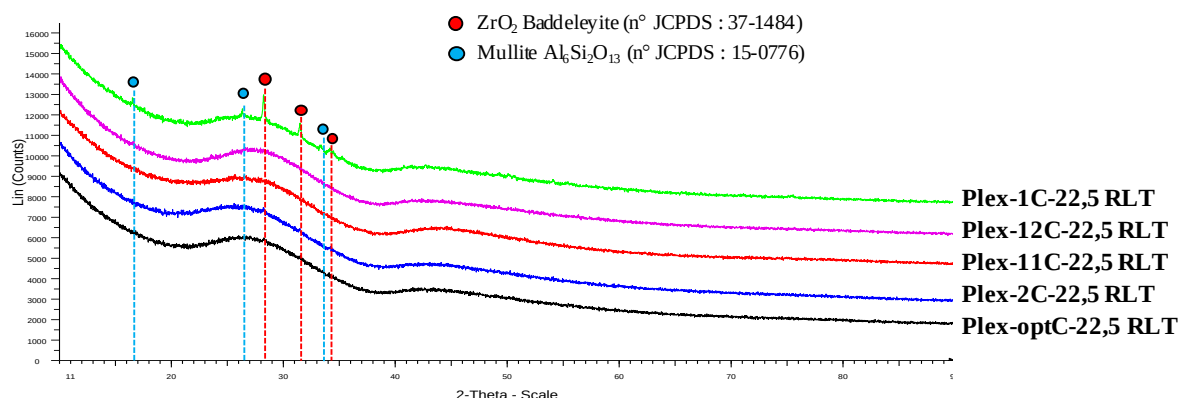


Figure 5 : Diffractogrammes des rayons X des verres Plex-1C-22,5 RLT ; Plex-2C-22,5 RLT ; Plex-11C-22,5 RLT ; Plex-12C-22,5 RLT ; Plex-optC-22,5 RLT. A noter que pour chaque verre, l'échantillon analysé par diffraction des rayons X est représentatif du cœur et de l'interface verre/creuset.

Les observations MEB indiquent qu'à l'exception du verre Plex-11C-22,5 RLT, tous les échantillons sont homogènes à cœur (Figure 6). En revanche, à l'interface verre/creuset, une très faible quantité de cristaux est observée pour chaque verre. Ces cristaux, visualisés avec un contraste blanc en électron rétrodiffusés, sont localisés sur une épaisseur inférieure à 100 μm (Figure 6). Les analyses EDS indiquent que ces cristaux sont riches en Zr, O pouvant, dans le cas du verre Plex-2C-22,5 RLT, incorporer une faible quantité de Ce (Figure 6.b).

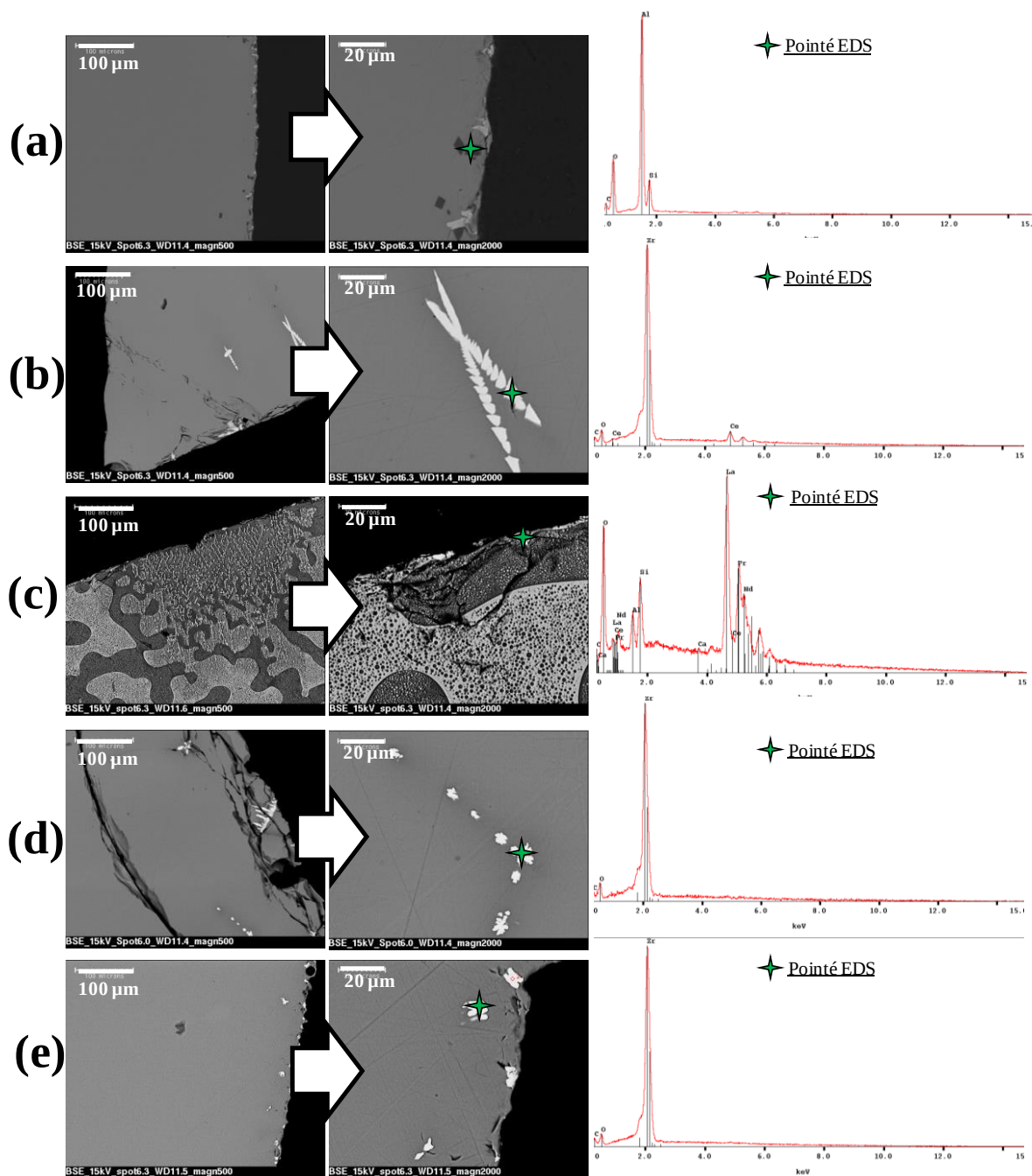


Figure 6 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) et analyses EDS des verres (a) Plex-1C-22,5 RLT ; (b) Plex-2C-22,5 RLT ; (c) Plex-11C-22,5 RLT ; (d) Plex-12C-22,5 RLT ; (e) Plex-optC-22,5 RLT. Le bord de l'échantillon constitue la région d'interface verre/creuset.

Par ailleurs, en plus des cristaux riches en Zr et O (pouvant être assimilés à la phase ZrO_2 Baddeleyite), l'échantillon Plex-1C-22,5 RLT présente, à son interface verre/creuset, une seconde phase cristalline riche en Al, Si et O, phase pouvant être attribuée à la mullite identifiée par DRX (cristaux noirs sur le cliché MEB correspondant à la Figure 6.a).

L'échantillon Plex-11C-22,5 RLT présente quant à lui, une phase cristalline riche en TR (principalement La et Nd), et O, laissant penser à une phase de type $TRBO_3$, déjà observée

pour l'échantillon Plex-11 RLT (le bore n'est pas détectable par EDS). Par ailleurs, une importante séparation de phases est observée pour ce même échantillon, avec des domaines d'environ 50 - 100 μm (Figure 6.c). Notons également qu'au sein de ces domaines séparés se trouve une seconde séparation de phases (présence de sphérules claires dans les zones sombres et inversement). La composition de ces phases a été sondée par microsonde électronique (Figure 7).

Remarque : Les cristaux du verre Plex-11C-22,5 étant de faibles tailles ($\sim 2 \mu\text{m}$), les pics mesurés par EDS et associés à Si et Al proviennent de la matrice sondée avec.

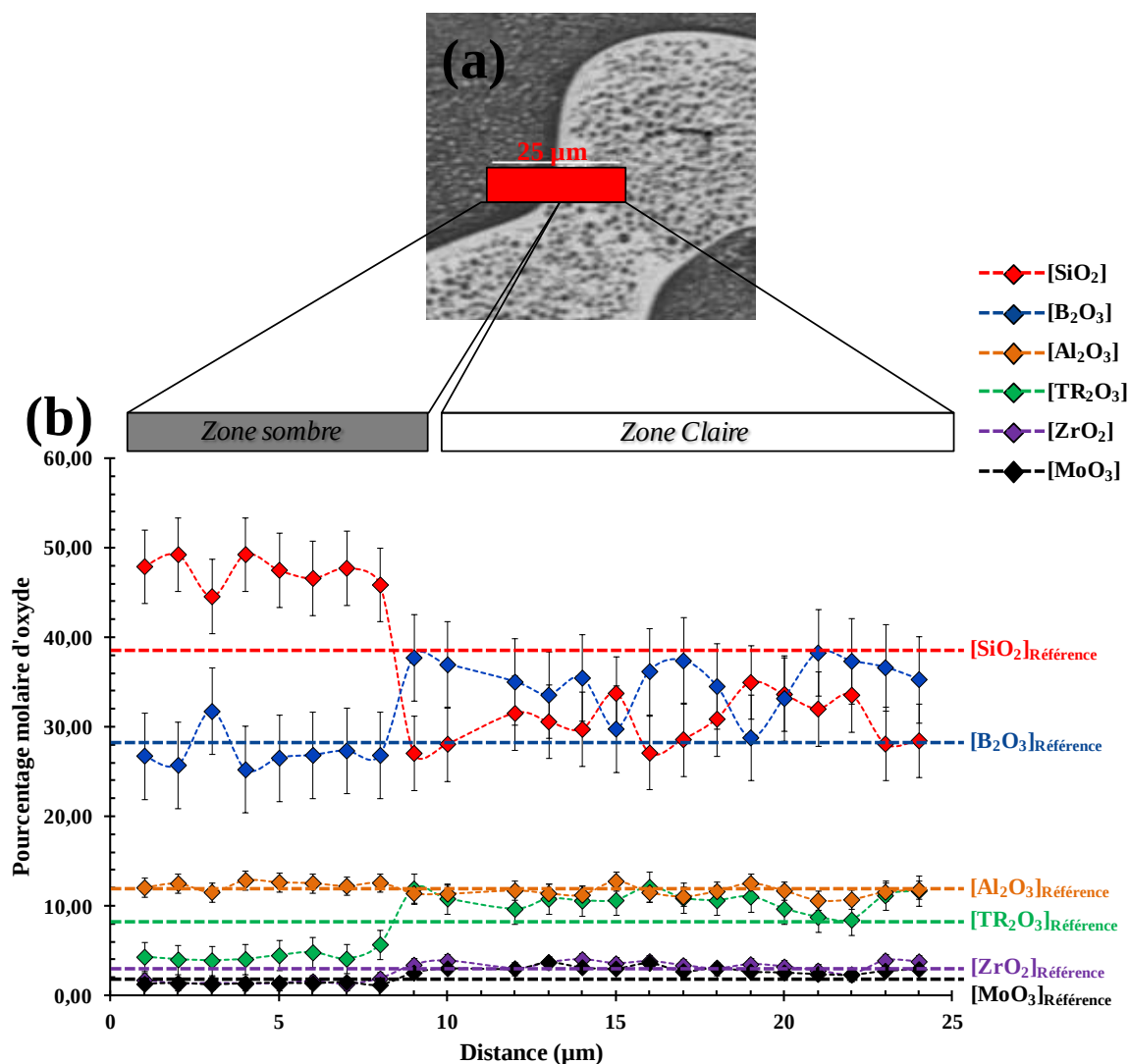


Figure 7 : (a) : Cliché MEB indiquant en rouge la zone sondée par le faisceau d'électrons. (b) Profil de mesure réalisé en microsonde électronique sur l'échantillon Plex-11C-22,5 RLT. Les pourcentages molaires de référence de la composition Plex-11C-22,5 sont représentés en traits pointillés.

La Figure 7 montre que la phase claire est enrichie en bore, terre rare, molybdène et zirconium et appauvrie en silicium vis-à-vis de la phase sombre. Ainsi, il est supposé que le molybdène et le zirconium soient préférentiellement dans l'environnement des terres rares. Le

rôle structural et l'environnement de ces deux éléments mériteraient d'être étudiés par spectroscopie RMN.

I.2.3. Etude de la température de transition vitreuse et de la viscosité des verres complexes

Les thermogrammes des verres Plex-1C-22,5 ; Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5 sont représentés à la Figure 8. Les valeurs de T_g et T_C sont répertoriées au Tableau 2.

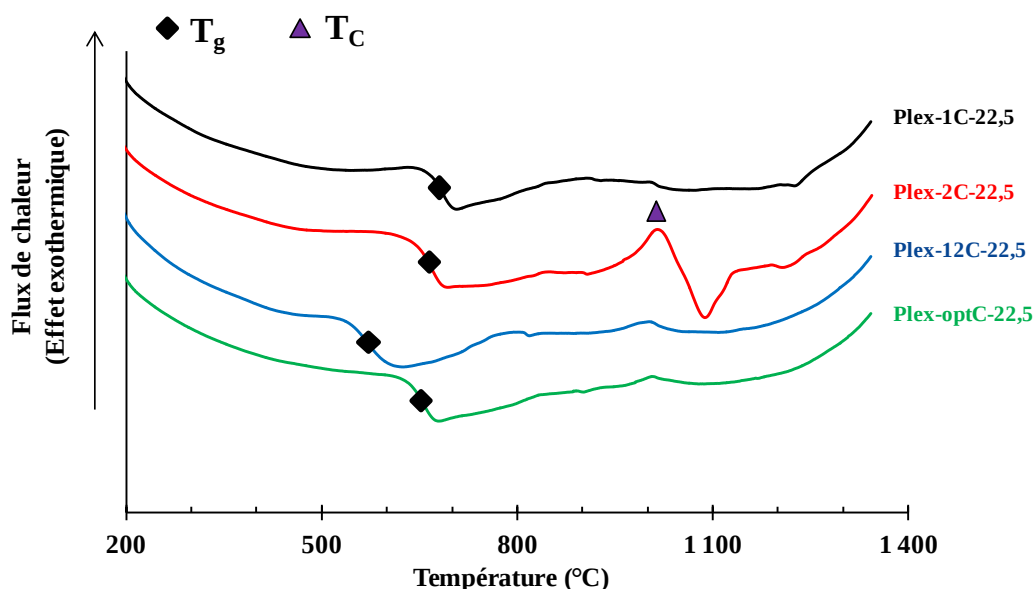


Figure 8 : Thermogrammes DSC des verres Plex-1C-22,5 ; Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5.

Il est intéressant de remarquer que le thermogramme de l'échantillon Plex-1C-22,5 ne présente pas de pic de cristallisation, confirmant que la cristallisation des phases de type mullite et zircone Baddeleyite observée au MEB pour cet échantillon à l'issue d'un refroidissement à 1°C/min reste faible. La caractérisation du verre Plex-2C-22,5 met quant à elle en évidence la présence d'un pic de cristallisation à 1022°C, déjà observé pour l'équivalent verre simplifié à 1055°C (chapitre 3).

Remarque : Les thermogrammes DSC ont été acquis lors d'une montée en température avec une rampe de 10°C/min et non suite à une descente en température de 1°C/min depuis l'état fondu. Cette différence peut impacter la présence/absence de pic de cristallisation compte-tenu des processus de nucléation/croissance en jeu.

Les viscosités des verres Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5 ont été mesurées par un rhéomètre à contrainte imposée. Elles sont représentées à la Figure 9 et répertoriées au Tableau 2.

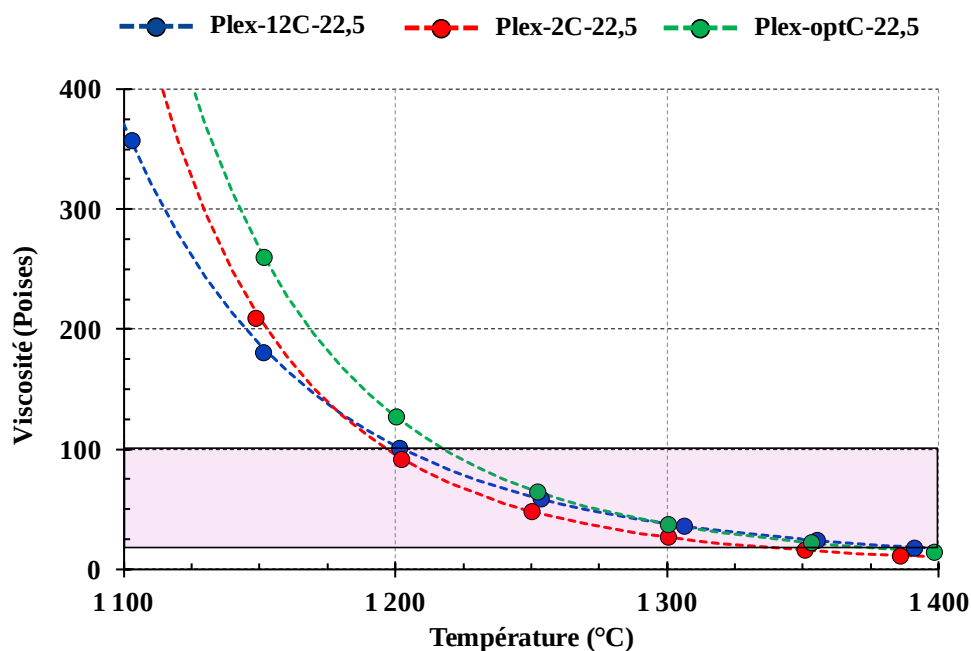


Figure 9 : Evolution de la viscosité en fonction de la température pour les verres Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5. L'encadré rose délimite l'intervalle de viscosité souhaité pour une élaboration en creuset froid ($20 \leq \eta \leq 100$ Poises).

Verre	Viscosité (Poises)			T_g (°C)	T_c (°C)
	1300°C	1250°C	1200°C		
Plex-1C-22,5	-	-	-	685	-
Plex-2C-22,5	27	49	96	669	1022
Plex-11C-22,5	-	-	-	-	-
Plex-12C-22,5	38	61	103	571	-
Plex-optC-22,5	38	67	127	657	-

Tableau 2 : Bilan des viscosités, T_g et T_c des verres peralumineux complexes à 22,5 % massiques en PFA.

Les trois verres sont fluides à 1300°C mais également à 1250°C. Une élaboration à plus basse température, idéalement à 1250°C pourrait être envisagée (préférable vis-à-vis du procédé industriel).

1.2.3. Récapitulatif des résultats et comparaison verres simplifiés – verres complexes

L'ensemble des propriétés physico-chimiques des verres complexes est synthétisé au Tableau 3. Seules quelques différences sont à noter entre les verres simplifiés et les verres complexes.

Verre	Homogénéité			Viscosité à 1300°C (Poises)	Viscosité à 1250°C (Poises)	T _g (°C)
	CP	RLT 1°C/min				
		Cœur	Interface verre/creuset			
Plex-1	H	H	H	50	92	687
Plex-1C-22,5	ZrO ₂ (ε)	H	ZrO ₂ + Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	685
Plex-2	H	H	H	38	68	663
Plex-2C-22,5	H	H	ZrO ₂ (ε)	27	49	669
Plex-11	SP	SP + LaBO ₃	SP + LaBO ₃	25	40	-
Plex-11C-22,5	SP	SP	SP + LaBO ₃ (ε) + ZrO ₂ (ε)	-	-	-
Plex-12	H	H	H	56	89	571
Plex-12C-22,5	H	H	ZrO ₂ (ε)	38	61	571
Plex-opt	H	H	H	55	97	656
Plex-optC-22,5	H	H	ZrO ₂ (ε)	38	67	657

Tableau 3 : Bilan des propriétés physico-chimiques des verres peralumineux simplifiés et complexes. Avec « H » : verre homogène, « SP » : séparation de phases. Le sigle « ε » signifie que la phase cristalline est peu présente (seulement visible au MEB et pas en DRX).

En termes de microstructure, la principale différence réside dans la présence d'une phase de type ZrO₂ Baddeleyite à l'interface verre/creuset pour l'ensemble des verres complexes refroidis en température et d'infondus de ZrO₂ en fond de coulée pour le verre Plex-1C-22,5. La présence de cette phase avait déjà été observée dans les verres complexes de la thèse d'E. Gasnier¹ et attribuée à des infondus de Zr et O dans le verre coulé sur plaque qui avaient ensuite tendance à croître au cours du refroidissement en température. Des essais de refusion des verres coulés sur plaque présentant des amas de ZrO₂ avaient conduit à des verres homogènes, confirmant ainsi un manque de réactivité de la fonte lié à une viscosité trop importante. Les efforts conduits au travers du plan d'expériences ont permis de formuler des verres moins visqueux et la très faible présence d'infondus de ZrO₂ dans les verres coulés sur plaque en est une preuve directe. Néanmoins, le fait que les verres refroidis à 1°C/min présentent des cristaux de ZrO₂ à l'interface verre/creuset dénote la tendance de ces verres, si faible soit-elle, à permettre la cristallisation de ZrO₂ Baddeleyite.

Il est également intéressant de relever que le verre Plex-1C-22,5 RLT présente une phase de type mullite de formule générale Al₆Si₂O₁₃. Cette phase cristalline a déjà été mise en évidence par E. Gasnier^{1,2} et H. Li³ pour des compositions avec un faible rapport Rp et est attribué à un défaut d'ions modificateurs vis-à-vis des ions aluminium. Ainsi, il n'est pas surprenant que le verre Plex-1C-22,5 RLT, associé au plus faible rapport Rp (Rp = 0,25), soit le seul verre de cette étude à présenter cette phase cristalline. Toutefois, le fait que cette phase cristalline soit présente au sein du verre complexe Plex-1C-22,5 RLT mais absente pour le verre simplifié Plex-1 RLT amène à nous interroger sur la compensation de l'aluminium dans les verres complexes. Dans les verres simplifiés, environ 90% des ions aluminium sont sous forme tétraédrique et compensés par les cations Na⁺, Li⁺, Ca²⁺ et La³⁺. Dans les verres

complexes, la présence d'éléments paramagnétiques tels que le néodyme empêchent de quantifier la proportion d'aluminium en coordinence quatre. Toutefois, la nature des compensateurs de charges diffère (Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}), et il n'est pas exclu que la proportion d' Al(IV) soit plus faible dans les verres complexes, et que par conséquent, l'aluminium tende à cristalliser sous forme de mullite.

Il est également à noter qu'aucune phase molybdate n'est observée au sein des verres complexes, malgré des teneurs en MoO_3 de 3,41 % massiques.

En termes de viscosité, les verres complexes sont environ 30 % plus fluides que les verres simplifiés. Ce gain de fluidité pourrait être dû non seulement à la présence d'éléments fondants dans les PFA, venant abaisser la viscosité, mais également au fait que les PFA sont ajoutés au détriment des oxydes constitutifs de la fritte de verre tels que SiO_2 , connus pour augmenter la viscosité de la fonte (chapitre 3, paragraphe IV.3). La température de transition vitreuse n'est quant à elle pas impactée par la transposition verres simplifiés – verres complexes (écart de l'ordre de l'incertitude expérimentale ($\pm 2^\circ\text{C}$)).

Pour conclure, même si seulement 60 % massiques de PFA sont représentés dans les verres simplifiés (en raison de l'absence de ZrO_2 et MoO_3), les propriétés physico-chimiques des verres complexes (20 – 23 oxydes) et simplifiés (7 oxydes) sont similaires. Il est ainsi possible d'envisager la recherche d'une composition optimale pour le conditionnement des solutions de PFA par l'étude des modèles établis sur verres simplifiés au chapitre 3.

I.3. CAS DU VERRE PLEX-OPTC-22,5 (ÉLABORATION AVEC PLATINOÏDES ET À PLUS BASSE TEMPÉRATURE)

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de verres élaborés à 1350°C en four à moufle, via un mélange de poudres d'oxydes et sans platinoïdes. Dans cette partie, il s'agit de déterminer si la présence des platinoïdes dans le déchet et une élaboration à 1250°C , n'ont pas pour conséquence de dégrader les propriétés physico-chimiques d'un verre peralumineux optimisé. Pour cela, le verre Plex-optC-22,5 a été élaboré à 1250°C via un mélange de poudres d'oxydes (sans platinoïdes) en four à moufle, mais aussi via un mélange de fritte de verre et de calcinat (avec platinoïdes) en four Saint-Gobain.

Le calcinat a été obtenu après calcination sur la plateforme ELVIS d'une solution de PFA simulée correspondant au flux « UOX3 » (référence de la solution : EC160115). La composition de la fritte de verre a quant à elle été directement extraite de la composition du verre final ; sa formulation pourrait faire l'objet d'un travail d'optimisation.

Remarque 1 : Après analyse ICP, la composition du calcinat diffère quelque peu de la composition de référence. Le calcinat est appauvri en ZrO_2 (1,63 % contre 2,84 % massiques) et enrichi en Cr_2O_3 (0,48 % contre 0,05 %

massiques). Les teneurs des autres oxydes sont proches des teneurs escomptées (écarts inférieurs à 20%). Notons également qu'en vue d'un premier essai fritte de verre+calciant, aucun élément additif de calcination tel que Na et Al n'a été ajouté au calcinat.

I.3.1. Elaboration à 1250°C via un mélange de poudres d'oxydes (sans platinoïdes)

A l'issue d'une élaboration à 1250°C via un mélange de poudres d'oxydes, les échantillons coulés sur plaque et refroidis lentement en température sont homogènes. Seuls quelques amas enrichis en Zr et O et présents en très faible quantité, sont observés (Figure 10 (c)).

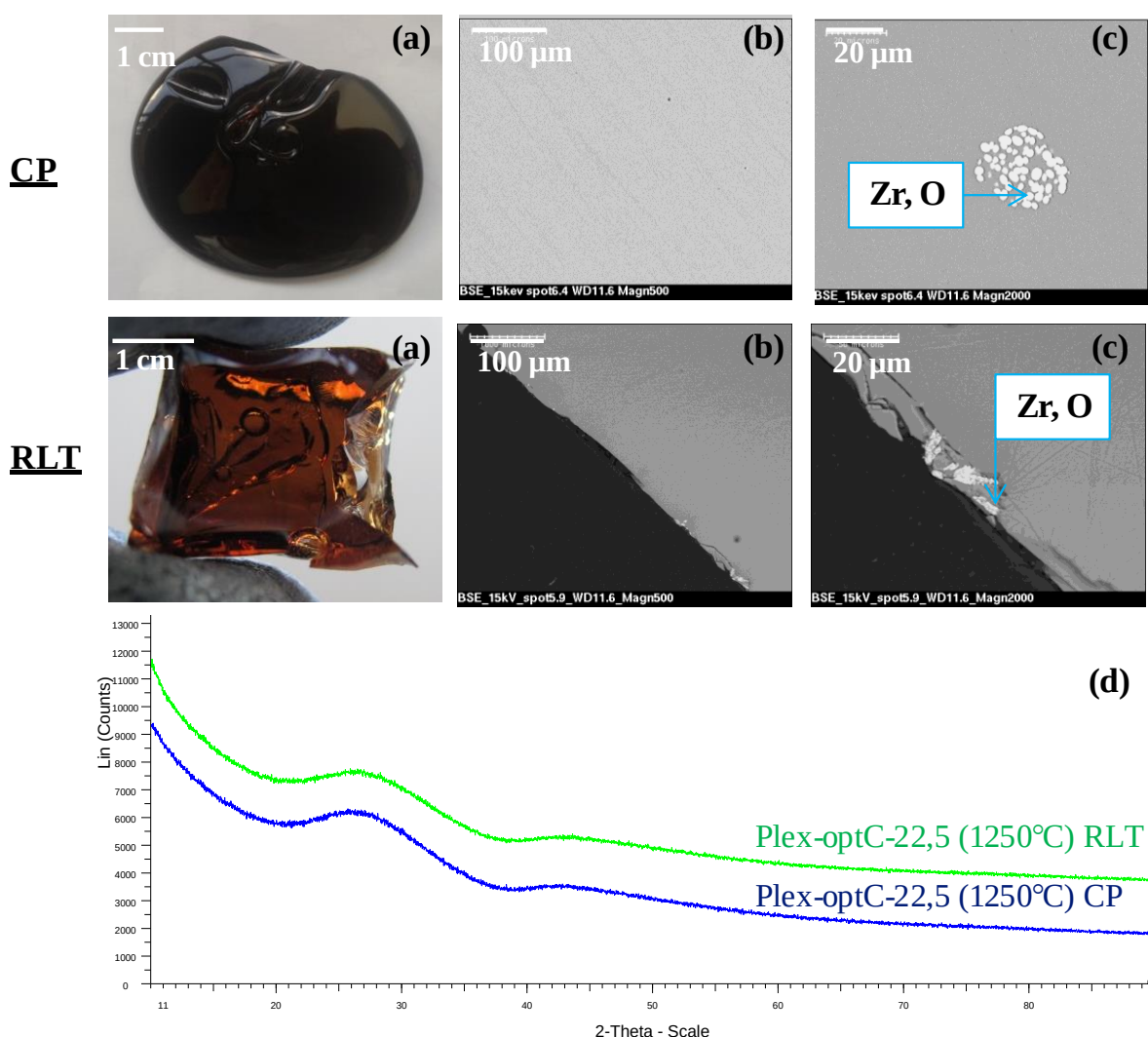


Figure 10 : Caractérisations microstructurales des verres Plex-optC-22,5 (1250°C) CP et RLT ; avec (a) : observation macroscopique, (b) et (c) : observations MEB (électron rétrodiffusés), (d) : caractérisation par DRX.

I.3.2. Elaboration à 1250°C via un mélange de fritte de verre et de calcinat (avec platinoïdes)

a) MICROSTRUCTURE DES VERRES COULÉS SUR PLAQUE ET REROIDIS À 1°C/MIN

Lorsque ce même verre est élaboré par mélange de fritte de verre et de calcinat (avec platinoïdes), quelques hétérogénéités sont observées aussi bien lors d'une trempe que lors d'un refroidissement à 1°C/min (Figure 11).

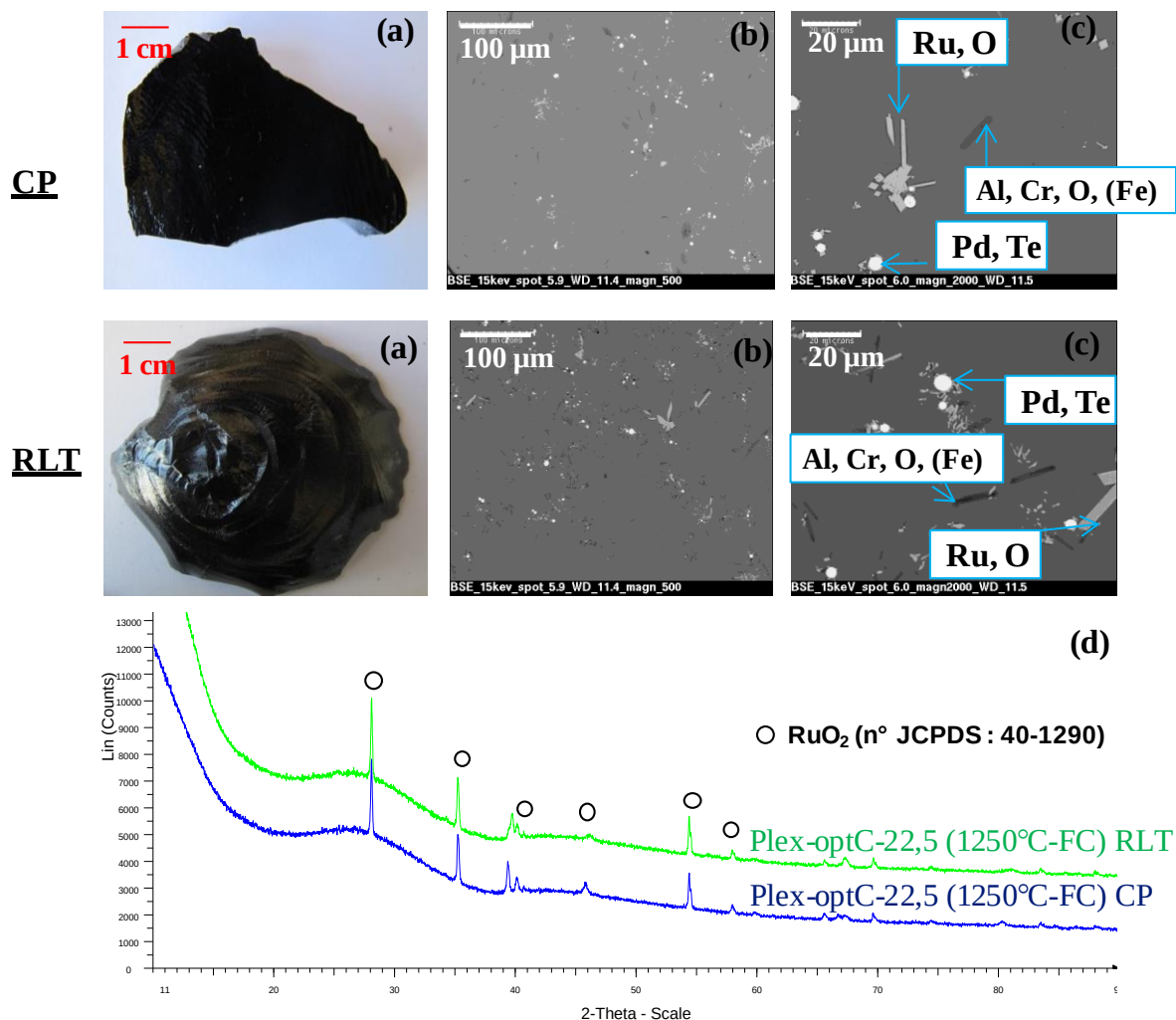


Figure 11 : Caractérisations microstructurales des verres Plex-optC-22,5 (1250°C-FC) CP et RLT ; avec (a) : observation macroscopique, (b) et (c) : observations MEB (électron rétrodiffusés), (d) : caractérisation par DRX.

Les analyses par diffraction des rayons X ne révèlent la présence que d'une seule phase cristalline de type RuO₂. Les observations MEB mettent en évidence, en plus des platinoïdes insolubles dans le verre et présents sous forme de RuO₂ et de billes métalliques de Pd-Te, la présence d'amas riches en Al, Cr, O (pouvant incorporer un peu de Fe et apparaissant en contraste noir sur les clichés MEB (Figure 11 (c)). Il est important de souligner que ces amas sont présents en faible quantité et qu'ils ne seraient pas attribuables au procédé d'élaboration

(fritte de verre + calcinat), mais plutôt au fait que la teneur en Cr_2O_3 dans le calcinat fourni était dix fois supérieure à la valeur de référence (0,48 contre 0,05 % massiques). La teneur en Cr_2O_3 dans le verre serait alors supérieure à sa limite de solubilité, menant à la formation de ces amas. Par ailleurs, contrairement au verre élaboré via un mélange de poudres d'oxydes, aucun amas riche en Zr et O n'a été observé pour les verres CP et RLT. Deux raisons pourraient expliquer cette différence microstructurale :

- **La teneur en ZrO_2** dans le verre Plex-optC-22,5 (1250°C-FC) est plus faible que celle dans le verre Plex-optC-22,5 (1250°C). Cet écart est dû d'une part, à la présence des platinoïdes dans le calcinat qui abaissent la proportion des autres oxydes constitutifs du déchet telle que celle de ZrO_2 (2,84 % contre 3,27 % massiques) et d'autre part, à un calcinat appauvri en ZrO_2 par rapport à la composition de référence (1,63 % contre 2,84 % massiques).
- **La nature du précurseur** apportant l'élément Zr, $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4)$ pour le verre Plex-optC-22,5 (1250°C-FC) contre ZrO_2 pour le verre Plex-optC-22,5 (1250°C). La réactivité chimique de ces précurseurs pourrait être différente et expliquer l'absence d'infondus de ZrO_2 lors d'une élaboration en mélange fritte de verre et de calcinat.

b) PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les propriétés physico-chimiques du verre Plex-optC-22,5 (1250°C-FC) sont synthétisées au Tableau 4.

	Plex-optC-22,5 (1250°C-FC)	Plex-optC-22,5 (1250°C)
Teneur en PFA (% massiques)	22,5	22,5
Température d'élaboration	1250 – 1300°C	1250 – 1300°C
Viscosité à la coulée	89 Poises à 1250°C 49 Poises à 1300°C	67 Poises à 1250°C 38 Poises à 1300°C
T_g	653°C	657°C
Résistivité électrique à 1250°C	$7,2 \pm 1,4 \Omega \cdot \text{cm}$	-
Descente en température (1°C/min)	Amas Al, Cr, O, (Fe) (ϵ)* Platinoïdes (Ru, Pd)	ZrO_2 (ϵ)

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des verres peralumineux Plex-optC-22,5 élaborés à 1250°C via un mélange de fritte de verre et de caclinat (Plex-optC-22,5 (1250°C-FC)) et via un mélange de poudres d'oxydes (Plex-optC-22,5 (1250°C)). (*)La présence en faible quantité d'amas riches en Al, Cr, Fe et O serait due à un calcinat enrichi en chrome. Le sigle « ϵ » signifie que la phase cristalline est peu présente (seulement visible au MEB et pas en DRX).

Etant donné la teneur élevée en platinoïdes (3,0 % massiques), le comportement rhéologique du verre Plex-optC-22,5 (1250°C - FC) est non-newtonien. Sa viscosité est donnée à haut taux

de cisaillement afin de décrire la fluidité du verre lors de sa coulée dans le conteneur. La viscosité du verre Plex-optC-22,5 (1250°C - FC) élaboré en fritte de verre plus calcinat est légèrement supérieure à celle mesurée pour un mélange de poudres d'oxydes. Cela est dû d'une part, aux platinoïdes, connus pour augmenter la viscosité⁴, et d'autre part, au calcinat présentant quelques écarts vis-à-vis de la composition de référence.

La température de transition vitreuse n'est pas impactée par la présence de platinoïdes, l'écart entre les verres avec et sans platinoïdes étant de l'ordre de l'incertitude expérimentale ($\pm 2^\circ\text{C}$). Il est également important de souligner que la résistivité électrique du verre Plex-optC-22,5 (1250°C - FC) est de 7,2 $\Omega\cdot\text{cm}$ à 1250°C, ce qui est compatible avec une élaboration en creuset froid.

I.4. BILAN DE L'ÉTUDE DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX À 22,5% PFA

La viscosité des verres peralumineux, initialement identifiée comme un point bloquant, a été nettement diminuée au cours de cette étude, passant de l'ordre de 100 – 138 à 27 – 38 Poises à 1300°C. Ce gain de fluidité permet ainsi d'envisager l'élaboration des verres peralumineux en creuset froid pour des températures plus basses, de l'ordre de 1250°C. Les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux sont par ailleurs en bonne adéquation avec les spécificités requises pour une matrice de conditionnement (Tableau 4). En effet, pour une teneur en PFA de 22,5 % massiques, les verres peralumineux sont caractérisés par une bonne homogénéité de la fonte et par une très faible tendance à la dévitrification, où seule une faible quantité de cristaux de ZrO_2 Baddeleyite est observée à l'issue du refroidissement du verre. Toutefois, la teneur en ZrO_2 dans ces verres y est élevée (3,27 % massiques à comparer aux 2,71 % massiques du verre R7T7). Par ailleurs, aucune phase molybdate ou riche en terres rares (apatite...) n'a été observée malgré de fortes teneurs en oxyde de molybdène et de terre rare ($[\text{MoO}_3] = 3,41$ % massiques et $[\text{TR}_2\text{O}_3] \sim 25$ % massiques, dont $[\text{Ce}_2\text{O}_3] = 1,84$ % massiques). Notons également que ces propriétés physico-chimiques ne semblent pas être significativement affectées par une élaboration via un mélange de fritte de verre et de calcinat à plus basse température (1250°C), et par la présence de platinoïdes (3,0 % massiques). D'autre part, ces matrices sont caractérisées par des températures de transition vitreuse élevées, laissant présager une marge tout à fait confortable par rapport au besoin de formuler une matrice présentant une bonne stabilité thermique sur le long terme.

II. AUGMENTATION DE LA TENEUR EN PFA

II.1. PRÉSENTATION DES SÉRIES DE VERRES

Afin de mieux statuer sur le potentiel d'incorporation des verres peralumineux et notamment sur leur « souplesse » vis-à-vis de l'incorporation des solutions de déchets, une augmentation de la teneur en PFA jusqu'à 35% massiques a été réalisée pour le verre de formulation optimisée Plex-optC-22,5. Cette augmentation vise à déterminer la teneur maximale en PFA admissible au sein des verres et à déterminer au-delà de la limite de solubilité des éléments « gênants », la nature des cristaux formés. La microstructure des verres coulés sur plaque et refroidis à 1°C/min a été caractérisée par DRX et MEB.

Il est nécessaire de rappeler à ce stade qu'une augmentation de la teneur en PFA a pour conséquence d'augmenter la teneur en oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux et de terres rares dans le verre (apportés par les PFA) et par conséquent, d'augmenter le Rp et le bilan de charges associé (c'est-à-dire le nombre de charges positives apportées par les compensateurs par rapport au nombre de charges négatives à compenser des entités AlO_4^- et BO_4^-). Deux séries de verres à teneurs en PFA croissantes ont été réalisées :

- **Une première série de verres à teneur en PFA croissante (le bilan de charges est variable).** Les teneurs en oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux et des terre rares dans le verre final augmentent avec la teneur en PFA (ce qui a pour effet d'augmenter le bilan de charges).
- **Une seconde série de verres à teneur en PFA croissante et où le bilan de charges (BC) et le rapport Rp sont maintenus fixes (BC = 28).** Pour ce faire, les proportions molaires des oxydes Na_2O , CaO et La_2O_3 provenant de la fritte de verre sont abaissées, de manière à garder constantes les teneurs totales en alcalins, alcalino-terreux et terres rares. Cette série de verres n'est cependant pas envisageable industriellement, elle a été réalisée pour déterminer l'influence du bilan de charges sur la microstructure des verres complexes.

Pour les verres complexes⁽¹⁶⁾, les teneurs en oxydes d'alcalin, d'alcalino-terreux et de terres rares sont égales à :

- $[\text{Alcalins}]_{\text{verre}} = [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{fritte}} + [\text{Li}_2\text{O}]_{\text{fritte}} + [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{PFA}} + [\text{Cs}_2\text{O}]_{\text{PFA}}$
- $[\text{Alcalino-terreux}]_{\text{verre}} = [\text{CaO}]_{\text{fritte}} + [\text{SrO}]_{\text{PFA}} + [\text{BaO}]_{\text{PFA}}$
- $[\text{Terres rares}]_{\text{verre}} = [\text{La}_2\text{O}_3]_{\text{fritte}} + [\text{La}_2\text{O}_3]_{\text{PFA}} + [\text{Nd}_2\text{O}_3]_{\text{PFA}} + [\text{Pr}_2\text{O}_3]_{\text{PFA}} + [\text{Ce}_2\text{O}_3]_{\text{PFA}}$

⁽¹⁶⁾ Dans les verres complexes, le bilan de charges est donnée par l'équations suivante : $BC = 2*[\text{Alcalins}]_{\text{verre}} + 2*[\text{Alcalino-terreux}]_{\text{verre}} + 6*[\text{Terres rares}]_{\text{verre}} - 2*\% \text{AlO}_4 * [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2*\% \text{BO}_4 * [\text{B}_2\text{O}_3]$

Il est rappelé que les verres, dont la composition est indiquée au Tableau 5, ont été élaborés à partir d'un mélange de poudres d'oxydes en four à moufle ($T_{\text{élaboration}} = 1350^{\circ}\text{C}$), sans agitation et sans platinoïdes (selon le protocole d'élaboration détaillé en Annexe 2). La nomenclature de ces séries de verres est la suivante : Plex-optC-X-BCY, où X est la teneur en PFA et Y est le bilan de charges, variable dans le cas de la première série (BC variable) et égal à 28 dans le cas de la deuxième série (BC fixe).

	Plex-optC-22,5	Plex-optC-30- BCfixe	Plex-optC-30- BCvariable	Plex-optC-35- BCfixe	Plex-optC-35- BCvariable
SiO ₂ (fritte)	25,98	24,32	23,38	23,21	21,64
B ₂ O ₃ (fritte)	13,52	12,65	12,16	12,07	11,26
Na ₂ O (fritte+PFA)	2,16	1,93	1,94	1,78	1,80
Li ₂ O (fritte)	0,54	0,53	0,49	0,52	0,45
Al ₂ O ₃ (fritte)	18,88	18,37	16,99	18,02	15,72
CaO (fritte)	1,84	1,48	1,66	1,23	1,54
ZrO ₂ (PFA)	3,27	4,36	4,36	5,08	5,08
MoO ₃ (PFA)	3,41	4,55	4,55	5,31	5,31
La ₂ O ₃ (fritte+PFA)	16,20	12,89	15,55	10,69	15,11
Ce ₂ O ₃ (PFA)	1,84	2,45	2,45	2,86	2,86
Pr ₂ O ₃ (PFA)	0,85	1,14	1,14	1,33	1,33
Nd ₂ O ₃ (PFA)	5,44	7,25	7,25	8,46	8,46
Autres oxydes (PFA)	6,07	8,10	8,10	9,44	9,44
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
TR ₂ O ₃	24,23	23,73	26,39	23,34	27,77
PFA	22,50	30,00	30,00	35,00	35,00
Rp	0,37	0,37	0,39	0,37	0,41
BC	28	28	36	28	43
Platinoïdes	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau 5 : Compositions massiques de la série de verres Plex-optC-X-BCY à teneurs en PFA variables (30 à 35 % massiques) et pour différentes valeurs du bilan de charges (28 à 43). A titre d'indication, la composition du verre Plex-optC-22,5 avec 22,5% massiques en PFA est rappelée (caractérisation de ce verre au paragraphe I.2).

II.2. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES

II.2.1. Caractérisations des verres coulés sur plaque

Après coulée sur plaque, les verres de la série Plex-optC-X-BCY apparaissent tous homogènes et translucides quelles que soient la teneur en PFA et la valeur du bilan de charges. Les analyses DRX et MEB confirment le caractère amorphe et l'homogénéité de ces verres.

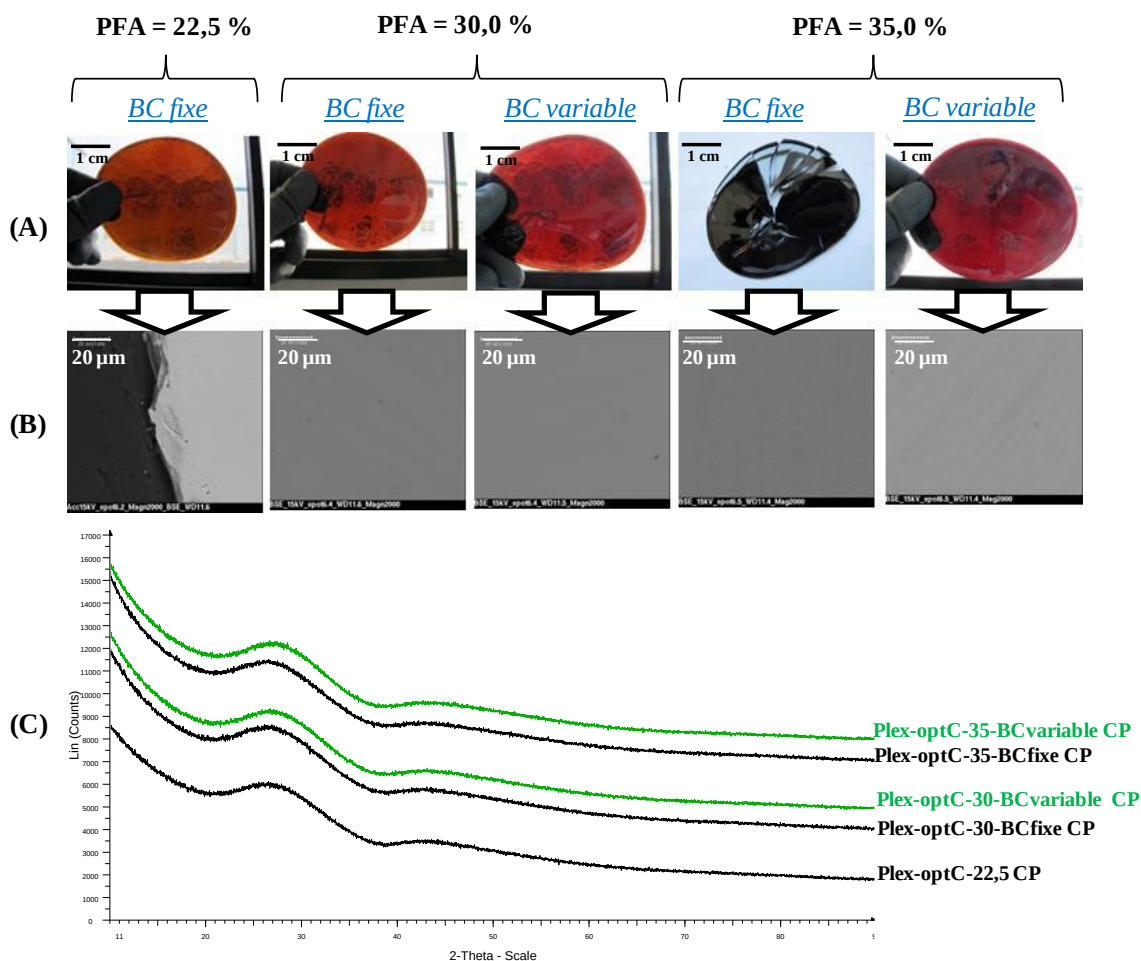


Figure 12 : Caractérisations microstructurales des verres coulés sur plaque de la série Plex-optC-X-BCY. (A) : Observations macroscopiques. (B) : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) ; (C) : Diffraction des rayons X.

En augmentant la teneur en ZrO_2 de 3,27 % massiques (correspondant à un taux de PFA de 22,5 % massiques) à 5,08 % massiques (correspondant à un taux de PFA de 35,0 % massiques), aucun infondu de ZrO_2 n'est observé pour les verres coulés sur plaque, confirmant la bonne réactivité chimique de la fonte au sein du verre de la formulation optimisée.

II.2.2. Caractérisations des verres refroidis à 1°C/min

Après un refroidissement à 1°C/min, les échantillons semblent être tous homogènes à cœur et cristallisés sur les parois verre/creuset. L'épaisseur de cette interface cristallisée augmente avec la teneur en PFA (Figure 13 (A)).

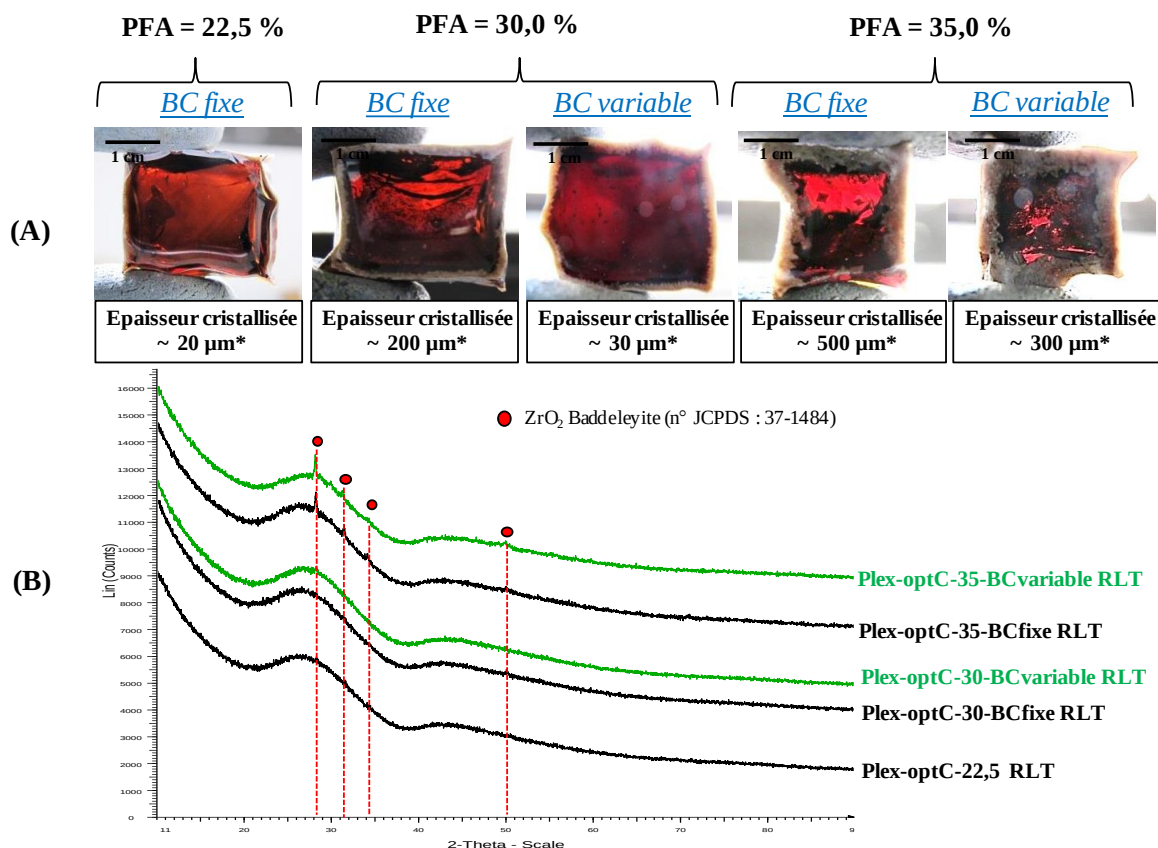


Figure 13 : Caractérisations microstructurales des verres de la série Plex-optC-X-BCY ; (A) : Observations macroscopiques ; (*) Les épaisseurs cristallisées ont été déterminées après observation MEB. (B) : Diffractogrammes des rayons X. A noter que pour chaque verre, l'échantillon analysé par diffraction des rayons X est représentatif du cœur et de l'interface verre/creuset.

Pour les échantillons présentant une teneur en PFA inférieure ou égale à 30 % 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 13 (B)). En revanche, pour un taux de PFA égal à 35% massiques, la phase ZrO₂ Baddeleyite est observée.

Les observations MEB indiquent que la cristallisation se localise uniquement à l'interface verre/creuset, le cœur des échantillons étant homogène et ce, indépendamment de la teneur en PFA et de la valeur du bilan de charges. L'épaisseur de cette interface ainsi que la densité de cristaux augmentent avec la teneur en PFA, allant de quelques dizaines de micromètres pour les verres à faible teneur en PFA (22,5% massiques) (Figure 14), à plusieurs centaines de micromètres pour les verres avec une teneur en PFA plus élevée (35% massiques) (Figure 14).

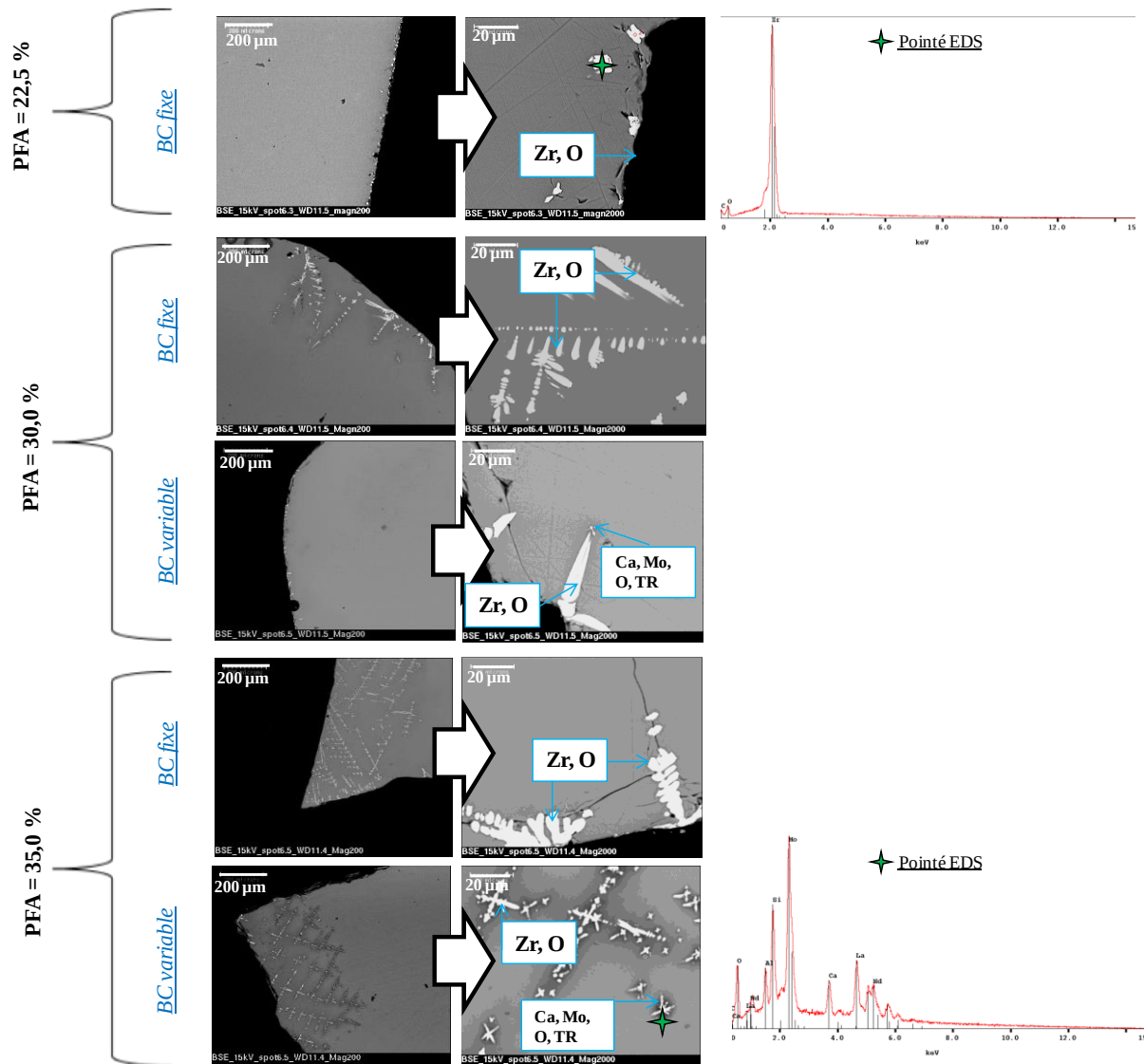


Figure 14 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) des verres de la série Plex-optC-X-BCY.

Les analyses EDS de ces cristaux révèlent que :

- **Pour un bilan de charges fixe (BC =28)** (cas des verres Plex-optC-22,5 RLT, Plex-optC-30-BC28 RLT et Plex-optC-35-BC28 RLT), seuls des amas riches en Zr, O (pouvant incorporer un peu de Ce) sont observés ; le nombre de ces amas augmente avec la teneur en PFA. Il est important de souligner qu'aucune phase apatite ou molybdate n'est observée au sein de ces matrices et ce, malgré des teneurs en oxydes de molybdène et de terres rares respectivement égales à 5,31 et 24 % massiques.

- **Pour un bilan de charges variable** (cas des verres Plex-optC-30-BC36 RLT et Plex-optC-35-BC43 RLT), une phase supplémentaire, riche en Ca, Mo, O et TR (principalement La et Nd) est observée. Notons que pour une teneur en PFA de 30 % massiques, un seul de ces cristaux a été observé sur toute la section polie, alors que pour une teneur en PFA de 35 % massiques, sa présence est plus généralisée (présence localisée uniquement aux interfaces verre/creuset).

Remarque : En raison de la faible taille des cristaux riches en Ca, Mo, TR et O (environ 2 – 3 μm), les pointés EDS sondent également la matrice vitreuse résiduelle, d'où la présence de pics associés à Si et Al. Une analyse quantitative plus poussée et avec une résolution plus élevée devrait être réalisée afin de déterminer la proportion de terres rares incorporées au sein de cette phase cristalline.

II.3. BILAN SUR L'HOMOGENÉITÉ DES VERRES PERALUMINEUX AVEC UNE TENEUR EN PFA CROISSANTE

Hormis la légère tendance à la cristallisation de la phase ZrO_2 Baddeleyite (déjà identifiée au sein du verre à 22,5% massiques en PFA) qui se renforce lorsque la teneur en PFA augmente, les caractérisations microstructurales des verres de la série Plex-opt-X-BCY (synthétisées au Tableau 6) ont montré qu'il est possible, à partir d'une composition de référence (formulation optimisée Plex-optC-22,5), d'augmenter la teneur en PFA jusqu'à 30% massiques sans impacter la microstructure de la fonte et du verre refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ au moins à cœur. En effet, à 30 % massiques en PFA, correspondant à des teneurs en MoO_3 et TR_2O_3 respectivement égales à 4,55 et 26,39 % massiques, le verre refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ présente une cristallisation éparse d'une phase riche en Ca, Mo, TR et O à l'interface verre/creuset. Par ailleurs, le fait que la cristallisation de phases molybdates intervienne uniquement pour les compositions avec les teneurs en TR_2O_3 les plus élevées (Plex-optC-30-BCvariable et Plex-optC-35-BCvariable ; $[\text{TR}_2\text{O}_3] \geq 26,39$ % massiques) amène à nous interroger sur l'environnement du molybdène dans les verres peralumineux et plus particulièrement s'il existe un lien structural entre le molybdène et les terres rares. Dans les verres peralcalins, le molybdène et les terres rares sont préférentiellement localisés dans les régions dépolymérisées⁵. Les entités MoO_4^{2-} , non reliées au réseau silicaté, sont préférentiellement compensées par les alcalins et alcalino-terreux. D'après les études de N. Chouard⁵, l'ajout de TR_2O_3 au sein des verres peralcalins ($[\text{TR}_2\text{O}_3] < 8,0$ % massiques) aurait pour effet de disperser les entités MoO_4^{2-} et d'augmenter la limite d'incorporation du molybdène dans le réseau vitreux. Dans les verres peralumineux, où il y a un défaut d'ions compensateur de charges vis-à-vis des ions aluminium, il n'est pas exclu que les entités MoO_4^{2-} soient en partie compensées par les terres rares. Ceci expliquerait notamment : i) une teneur en MoO_3 plus élevée dans les phases séparées riches en TR_2O_3 (Figure 7) ; et ii) l'incorporation de terres rares dans la phase cristalline riche en Ca, Mo et O au-delà de la limite d'incorporation en molybdène dans le verre. Dans les verres peralumineux, l'augmentation de la teneur en TR_2O_3

a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux¹. Il est donc très probable que les verres peralumineux les plus riches en oxydes de terres rares, tels que Plex-optC-30-BCvariable et Plex-optC-35-BCvariable, soient très dépolymérisés ($[TR_2O_3] \geq 26,39$ % massiques). Par conséquent, en supposant que le molybdène s'insère dans les verres peralumineux comme dans les verres peralcalins, préférentiellement localisé dans les régions dépolymérisées, l'hypothèse que le molybdène est d'autant plus isolé du réseau vitreux que la teneur en oxyde de terres rares est élevée peut être avancée. Pour des teneurs en oxydes de terres rares très élevées ($[TR_2O_3] > 26$ % massiques), la dépolymérisation du réseau serait telle que le molybdène serait faiblement incorporé au réseau, ce qui conduirait à la cristallisation de phases molybdates. Cette hypothèse mériterait d'être approfondie en s'intéressant au rôle structural du molybdène ainsi qu'à son environnement par spectroscopie RMN.

Dans le cas des verres où le bilan de charges est variable (Plex-optC-30-BCvariable et Plex-optC-35-BCvariable), la limite d'incorporation en MoO_3 est supérieure à 5,31 % massiques dans la fonte et très proche de 4,55 % massiques à l'issue d'un refroidissement à 1°C/min. Notons que lorsque le bilan de charges et la teneur en oxydes de terres rares sont fixes (respectivement égaux à 28 et ~ 24% massiques), la limite d'incorporation de l'oxyde de molybdène peut être rehaussée à une valeur supérieure à 5,31 % massiques à l'issue d'un refroidissement à 1°C/min.

		PFA = 22,5 %	PFA = 30,0 %		PFA = 35,0 %	
[MoO ₃] (% massiques)		3,41	4,55		5,31	
[Ce ₂ O ₃] (% massiques)		1,84	2,45		2,86	
[ZrO ₂] (% massiques)		3,27	4,36		5,08	
Bilan de charges		Fixe (28)	Fixe (28)	Variable (36)	Fixe (28)	Variable (43)
Rp		Fixe (0,37)	Fixe (0,37)	Variable 0,39	Fixe (0,37)	Variable (0,41)
CP		Homogène	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène
Descente en température (1°C/min)	cœur	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène
	interface	ZrO ₂ (Baddeleyite) (ε) Epaisseur : ~ 20 μm	ZrO ₂ (Baddeleyite) (ε) Epaisseur : ~ 200 μm	ZrO ₂ (Baddeleyite) (ε) + phase riche en Ca, Mo, TR et O (1cristal) Epaisseur : ~ 30 μm	ZrO ₂ (Baddeleyite) Epaisseur : ~ 500 μm	ZrO ₂ (Baddeleyite) + phase riche en Ca, Mo, TR et O Epaisseur : ~ 300 μm

Tableau 6 : Bilan de la microstructure des verres CP et RLT de la série Plex-optC-X-BCY. Le sigle « ε » signifie que la phase cristalline est peu présente (seulement visible au MEB et non détectée en DRX).

III. DURABILITÉ CHIMIQUE DES VERRES PERALUMINEUX

III.1. MÉCANISMES ET CINÉTIQUES D'ALTÉRATION DES VERRES PAR L'EAU

En vue du conditionnement des solutions de déchets issues du retraitement des combustibles irradiés qui sont composées d'éléments radioactifs à vie longue tels que le ^{237}Np (temps de demi-vie : $2,14 \cdot 10^6$ années), il est essentiel de garantir le comportement à long terme des verres peralumineux et notamment leur durabilité chimique. L'altération du verre en phase aqueuse fait intervenir simultanément plusieurs mécanismes, entraînant selon leur prépondérance, des cinétiques d'altération différentes. Les principaux régimes d'altération des verres sont : vitesse initiale, chute de vitesse, vitesse résiduelle et reprise d'altération (Figure 15).

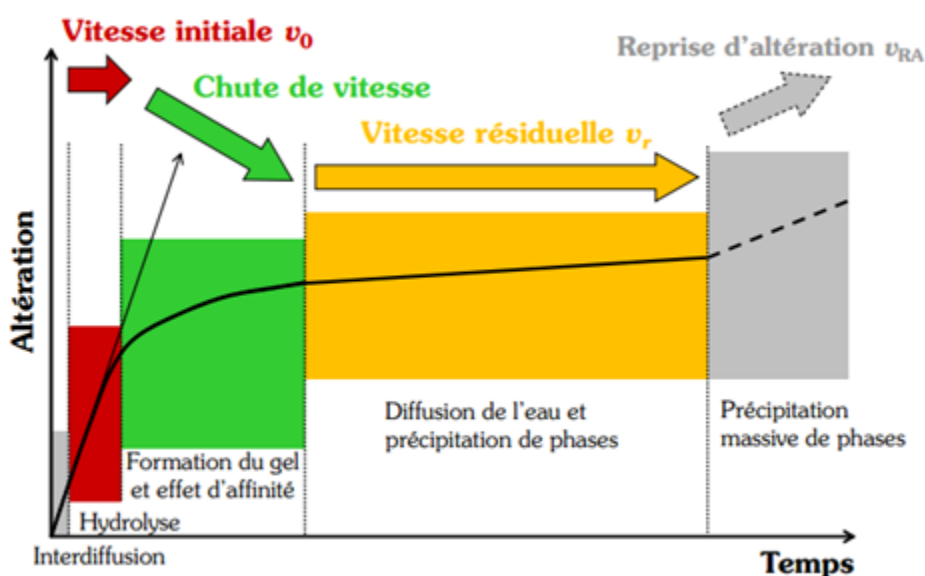
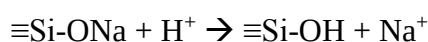


Figure 15 : Représentation schématique des différents mécanismes et régimes d'altération d'un verre silicaté⁶.

III.1.1. Interdiffusion et hydrolyse – Vitesse initiale

Au cours des premiers instants de l'interaction entre le verre et la solution, deux mécanismes prédominent : l'interdiffusion et l'hydrolyse.

- **L'interdiffusion** consiste à un échange ionique entre les alcalins du réseau vitreux et les protons de la phase aqueuse. Elle peut être décrite par la réaction suivante⁷ :



Cette dissolution est dite sélective ou incongruente puisque seuls les cations modificateurs du réseau, faiblement liés aux atomes d'oxygène, passent en solution. Ce mécanisme, favorisé en

milieu acide, conduit, par consommation des protons et libération des ions hydroxyles, à une hausse du pH. A noter que le départ des ions alcalins ne mène pas à une dépolymérisation du réseau, mais à la création de zones de verre hydratées et appauvries en alcalins. La vitesse d'avancée du front d'interdiffusion (formation d'une couche de verre hydraté) dépend du coefficient de diffusion des espèces à travers la couche de verre hydraté et de son épaisseur. Cette dépendance en racine carrée du temps (caractéristique d'une diffusion), a pour conséquence que la part de l'interdiffusion dans la vitesse d'altération diminue avec le temps et devient, à un instant t , égale à celle du deuxième mécanisme : l'hydrolyse.

- **L'hydrolyse du réseau vitreux** se caractérise par la rupture des liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al,...) par les ions hydroxyles. Cette dissolution du réseau vitreux est suivie par une dissolution congruente de la matrice selon la réaction :



Cette réaction qui se produit à l'interface entre le verre hydraté et la solution fait intervenir le caractère nucléophile de l'eau. Elle est facilitée en milieu basique et sa réactivité est d'autant plus importante que la connectivité du silicium est faible.

La vitesse initiale, gouvernée par l'hydrolyse du réseau vitreux, est définie comme la vitesse maximale de dissolution du verre obtenue dans des conditions loin de la saturation⁸. Elle dépend du pH, de la température, de la composition du verre et de la solution lixiviante⁹. Ces dépendances température/pH peuvent être traduites par l'Equation 1 (cas du verre R7T7)⁸.

$$V_0 = V_{0,T_0} e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \cdot 10^{N_0(pH-7,0)} \quad \text{Equation 1}$$

avec : V_{0,T_0} : vitesse initiale d'altération du verre R7T7 à T_0 ($1,7 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour $T_0 = 363 \text{ K}$), E_a : l'énergie d'activation associée à la vitesse initiale d'altération du verre R7T7 (76 kJ.mol^{-1}), N_0 : une constante de dépendance au pH (0,4).

III.1.2. Chute de vitesse et formation du gel

Le régime de chute de vitesse fait suite au régime initial d'altération. C'est une période transitoire qui intervient quand la concentration en silicium en solution atteint une valeur proche de sa concentration de saturation. La chute significative de la vitesse d'altération est due d'une part, à la diminution de l'affinité en solution (due à une augmentation de la concentration en silicium) et d'autre part, à la formation d'un gel à la surface du verre qui vient limiter le transport des espèces vers la solution. Ce gel, principalement constitué de

silicium et d'espèces faiblement solubles telles que le zirconium, l'aluminium ou le calcium^{10,11}, est une phase amorphe, poreuse et hydratée. Il ne correspond pas au squelette résiduel du verre dépolymérisé, ni au verre hydraté formé par l'interdiffusion. Il résulte d'un équilibre entre la formation des groupements silanols créés par hydrolyse (Si-OH) et la formation des liaisons Si-O-M par recondensation de ces groupements¹² (M = Si, Al, Zr,...).

III.1.3. Vitesse résiduelle

A la suite du régime de chute de vitesse, la vitesse d'altération du verre, dite « vitesse résiduelle » est fortement diminuée et évolue peu (elle peut être constante ou faiblement décroissante). Les mécanismes qui influent le plus ce régime résiduel sont la diffusion des éléments du verre vers la solution, la pénétration de l'eau dans le gel et la précipitation de phases secondaires, généralement de type phyllosilicates^{13,14}.

III.1.4. Reprise d'altération

Le régime résiduel peut être interrompu : on parle alors de reprise d'altération. La brusque variation de la vitesse d'altération qui est associée à ce mécanisme s'explique par la précipitation de phases secondaires telles que les zéolithes, les phyllosilicates et les carbonates de calcium hydratés (C-S-H). S. Gin propose un mécanisme macroscopique en cinq étapes pour expliquer la précipitation de zéolithes et la reprise d'altération associée¹⁵:

- (1) Lors de l'altération du verre, une partie de l'aluminium et du silicium est relâchée en solution tandis que le reste s'intègre dans le gel.
- (2) Des zéolithes se forment à l'interface gel/solution en consommant l'aluminium et le silicium présents en solution.
- (3) Du fait de leur consommation, l'aluminium et le silicium voient leur activité en solution diminuer, conduisant à une dissolution du gel passivant.
- (4) La dissolution du gel entraîne une perte de ses propriétés passivantes et conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution du verre.
- (5) La dissolution du verre fournit l'aluminium et le silicium nécessaires à la croissance des zéolithes. Ce phénomène se poursuit tant que le pH se maintient au-dessus de ~ 11 pour une température de 90°C.

De nombreuses études ont montré un lien étroit entre le risque de reprises d'altération via la formation de zéolithes et la teneur en Al₂O₃ dans la composition du verre : plus celle-ci est importante, plus le risque de reprise d'altération est élevé¹⁶. Par conséquent, les verres

peralumineux (riches en alumine) semblent présenter un risque de reprises d'altération accru par rapport aux verres peralcalins. Ceci abaisserait alors significativement la durabilité chimique des verres peralumineux, d'où l'intérêt de mieux évaluer ce risque en altérant les verres peralumineux dans des conditions propices à la formation de zéolithes (paragraphe III.5).

Afin de statuer sur la potentialité des verres peralumineux comme matrice de conditionnement, les différents mécanismes liés à l'altération du verre ont été étudiés, en distinguant les vitesses initiales et résiduelles d'altération ainsi que le risque de reprise d'altération.

III.2. PRÉSENTATION DES VERRES ALTÉRÉS ET SUIVI DE L'ALTÉRATION

III.2.1. Présentation des verres altérés

La durabilité chimique des verres peralumineux a été étudiée via l'altération de trois verres complexes : Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5. Ces trois verres se distinguent par leur composition et plus particulièrement par leur teneur en TR_2O_3 et leur rapport molaire $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ (Tableau 7). Ces verres ont été altérés en eau pure à 90°C afin de déterminer leur vitesse initiale et résiduelle de dissolution. Dans le but d'avoir des données sur la durabilité chimique des verres peralumineux sur des temps plus longs (supérieurs à 3 ans), les expériences d'altération en eau pure et initiées en 2012 dans le cadre de la thèse d'E. Gasnier ont été poursuivies. Les différents verres altérés ainsi que les données de durabilité chimique connues au commencement de la thèse sont présentées Tableau 7.

Verre	Etude	$[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$	$[\text{TR}_2\text{O}_3]$ (% massiques)	PFA (% massiques)	$V_{0;(B)}$ (g/m ² /j)	$V_{R;(B)}$ (g/m ² /j) (265 j)
Plex-2C-22,5	Cette étude	0,36	26,9	22,5	-	-
Plex-12C-22,5	Cette étude	0,71	13,1	22,5	-	-
Plex-optC-22,5	Cette étude	0,45	24,3	22,5	-	-
B14C-22,5-TR10,6	E. Gasnier ¹	0,26	10,6	22,5	0,7	$8,7 \cdot 10^{-6}$
B14C-22,5-TR16,4	E. Gasnier ¹	0,40	16,4	22,5	0,5	$6,2 \cdot 10^{-6}$
B20C-22,5-TR10,6	E. Gasnier ¹	0,26	10,6	22,5	1,0	$1,4 \cdot 10^{-5}$
B20C-22,5-TR16,4	E. Gasnier ¹	0,40	16,4	22,5	0,7	$3,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 7 : Verres peralumineux altérés en eau pure à 90°C ainsi que les vitesses initiales et résiduelles de dissolution déterminées par E. Gasnier¹.

Remarque : Pour les compositions issues de la thèse d'E. Gasnier, la terminologie suivante est utilisée : BXC-22,5-TRY, avec X associé rapport $[\text{B}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$ (pour X égal à 14, ce rapport vaut 0,26, et pour X égal à 20, ce rapport vaut 0,40) ; 22,5 correspond à la teneur massique en PFA et Y est la teneur massique en TR_2O_3 .

Par ailleurs, le verre B20C-22,5-TR16,4, défini comme la composition optimale de la thèse d'E. Gasnier, a été altéré en eau du COx (Callovo-Oxfordien) et dans des milieux très alcalins (les résultats sont présentés paragraphes III.4.2 et III.5).

III.2.2. Suivi de l'altération

L'altération du verre est déterminée en mesurant la quantité d'éléments constitutifs du verre passée en solution. Le bore est usuellement choisi pour suivre l'altération des verres, il est dit « traceur de l'altération ». Les concentrations des éléments ont été déterminées par ICP-AES et spectrophotométrie UV (voir Annexe 2). Les calculs permettant de déterminer les épaisseurs équivalentes d'altération, les pertes de masse normalisées et les vitesses de dissolution sont détaillés Annexe 2.

Toutefois, comme il sera présenté au paragraphe III.4.1, une partie du bore est retenue dans le gel et/ou les phases secondaires lors de l'altération des verres peralumineux. De ce fait, lors d'une altération en eau pure, le traceur choisi est le sodium.

III.3. VITESSE INITIALE D'ALTÉRATION V_0

Les vitesses initiales de dissolution des verres peralumineux Plex-2C-22,5, Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5 ont été déterminées en eau pure à 90°C en mode statique à partir de poudres de verre de granulométrie 20 – 40 μm , caractérisées par des surfaces spécifiques comprises entre 1230 et 1600 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Afin d'éviter la formation d'une couche passivante qui aurait pour effet de diminuer la vitesse de dissolution, le rapport surface du verre sur volume de solution (S/V) a préalablement été fixé à 0,25 cm^{-1} (garantissant, le temps de l'expérience, une concentration en silicium toujours inférieure à 1 mg/L).

Les épaisseurs équivalentes d'altération ainsi que les vitesses initiales d'altération ont été calculées par suivi de la concentration en silicium en solution (Figure 16, Tableau 8).

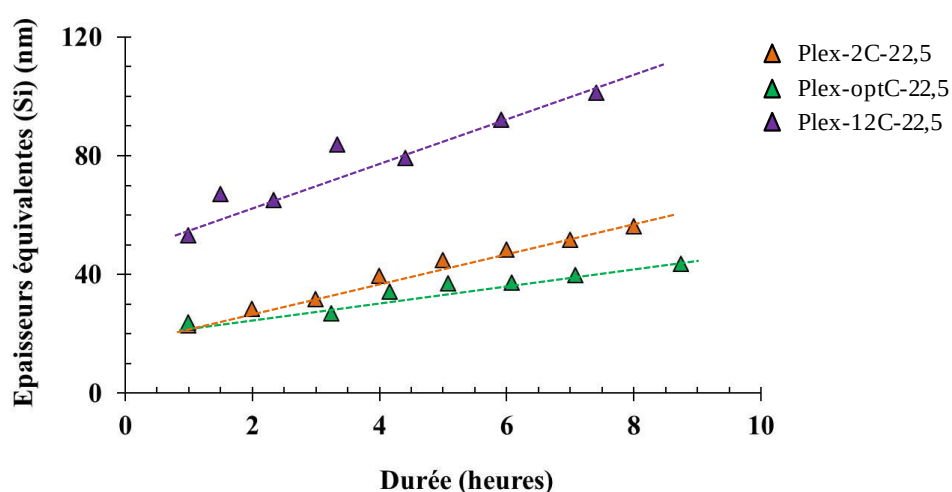


Figure 16 : Evolution des épaisseurs équivalentes d'altération en silicium pour les différentes compositions de verres étudiées lors de la mesure des vitesses initiales de dissolution (eau pure, $T = 90^\circ\text{C}$, $S/V = 0,25 \text{ cm}^{-1}$).

Remarque : Afin de pouvoir comparer les valeurs de V_0 mesurées sur poudre de verre à 90°C avec celles déjà existantes mais déterminées dans des conditions expérimentales différentes telles que celles mesurées en soxhlet sur un monolithe de verre à 100°C (cas du verre R7T7), deux facteurs multiplicatifs correctifs ont été appliqués. Le premier facteur, fondé sur les travaux de M. Fournier¹⁷, permet de comparer une vitesse V_0 mesurée sur une poudre de verre à celle mesurée sur un monolithe, sa valeur est égale à 1,9. Le deuxième facteur permet de prendre en compte une variation de température, il est déterminé à partir de l'équation 1 et est égal à 2,0 (comparaison des mesures effectuées à 90°C et à 100°C)⁸. Les vitesses initiales de dissolution sont estimées avec une incertitude d'environ 20 %.

La Figure 16 met en évidence une évolution linéaire des épaisseurs équivalentes d'altération en fonction du temps, indiquant que la vitesse initiale d'altération mesurée pour chacun des verres n'est pas affectée par la rétroaction de la solution altérante (formation d'une couche passivante). Les vitesses initiales d'altération des verres peralumineux sont indiquées au Tableau 8.

Verre	V_0 (g/m ² /j) (Si) $\pm$ 20%		$[B_2O_3] / [SiO_2]$	$[TR_2O_3]$ (% massiques)
	T = 90 °C	T = 100°C		
Plex-2C-22,5	0,6	1,2*	0,36	26,9
Plex-optC-22,5	0,4	0,8*	0,45	24,3
Plex-12C-22,5	1,0	1,9*	0,71	13,1
B20C-22,5-TR16,4	-	0,7	0,40	16,4
B14C-22,5-TR16,4	-	0,5	0,26	16,4
B20C-22,5-TR10,6	-	1,0	0,40	10,6
B14C-22,5-TR10,6	-	0,7	0,26	10,6

Tableau 8 : Vitesses initiales de dissolution calculées par rapport au silicium pour les verres Plex-2C-22,5, Plex-optC-22,5 et Plex-12C-22,5. (*) Les valeurs de V_0 des verres Plex-2C-22,5, Plex-optC-22,5 et Plex-12C-22,5 mesurées sur poudre de verres et à 90°C étaient respectivement égales à 0,31 ; 0,20 et 0,50 g/m²/j et ont été multipliées par 3,8 afin de pouvoir les comparer à celles mesurées sur monolithe de verre à 100°C. A titre de comparaison, les valeurs mesurées par E. Gasnier (mesurées sur monolithes de verre et à 100°C) pour les verres B20C-22,5-TR16,4 ; B20C-22,5-TR10,6 ; B14C-22,5-TR16,4 ; et B14C-22,5-TR10,6 sont indiquées¹.

Les vitesses initiales d'altération des verres peralumineux sont du même ordre de grandeur quelle que soit la composition des verres étudiés, comprises entre 0,8 et 1,9 g/m²/j, soit semblable à celles estimées par E. Gasnier pour d'autres verres peralumineux. On notera tout de même que le verre présentant la vitesse initiale d'altération la plus élevée (Plex-12C-22,5) est le verre caractérisé par un rapport $[B_2O_3] / [SiO_2]$ important et une « faible » teneur en oxyde de terre rare. Ces valeurs sont comparables à celles relevées pour le verre peralcalin HTI-22,5% ($V_0 = 1,1$ g/m²/j) et pour le verre R7T7 ($V_0 = 2,0$ g/m²/j)⁸.

III.4. VITESSE RÉSIDUELLE D'ALTÉRATION V_R

III.4.1. Vitesse résiduelle en eau pure

Dans le but de déterminer la vitesse résiduelle des verres peralumineux, les verres Plex-2C-22,5, Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5 ont été altérés en condition statique (non renouvellement de la solution) à 90°C, en eau pure et à pH libre. La granulométrie de la poudre de verre est de 20 – 40 μm et les surfaces spécifiques sont comprises entre 1230 et 1600 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Le rapport entre la surface du verre et le volume de la solution altérante a été fixé à 200 cm^{-1} afin de pouvoir observer le régime résiduel sur des temps relativement courts.

Les prélèvements de solution ont été analysés par ICP-AES afin de suivre les concentrations en Si, B, Al, Na, Ca, Nd, Mo et Zr au cours de l'altération (le protocole expérimentale de l'ICP-AES est détaillé en Annexe 2).

a) CHOIX DU SODIUM COMME TRACEUR DE L'ALTÉRATION

Les épaisseurs équivalentes d'altération pour le verre Plex-2C-22,5 ont été calculées pour chacun des éléments et sont représentées à la Figure 17.

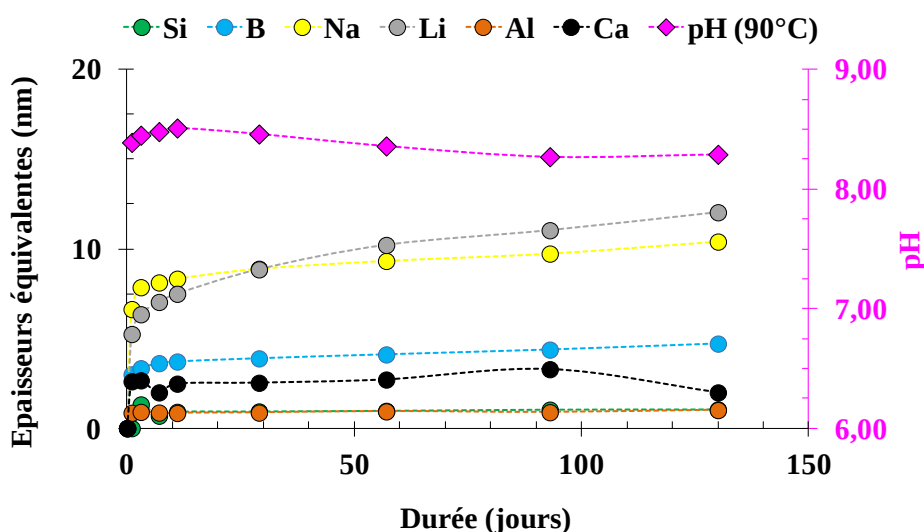


Figure 17 : Evolution du pH et des épaisseurs équivalentes d'altération en eau pure à 90°C des éléments Si, B, Na, Li, Al et Ca pour le verre Plex-2C-22,5.

Pour le verre Plex-2C-22,5, comme pour l'ensemble des verres caractérisés dans cette étude, les épaisseurs équivalentes du bore (usuellement utilisé comme traceur de l'altération) sont plus faibles que celles du sodium et du lithium (Figure 17). Ce constat, déjà observé par E. Molières¹⁸ pour des verres riches en oxyde de lanthane, laisse supposer qu'une partie du bore relâchée en solution précipiterait sous forme de phases secondaires ou s'intégrerait au gel

passivant (entre 22 et 55 % selon les échantillons). Par conséquent, le bore ne peut être défini comme le traceur de l'altération des verres peralumineux en eau pure et c'est le sodium, élément présent dans tous les verres caractérisés, qui a été choisi pour suivre l'altération de ces matrices.

Remarque : Un profil ToF-Sims a été réalisé afin de suivre l'évolution des teneurs des éléments du verre dans la pellicule d'altération. Les données se sont malheureusement révélées difficilement exploitables et il n'est pas exclu qu'une partie du sodium et du lithium soit également retenue dans le gel, mais en proportion moindre par rapport au bore.

b) VITESSE RÉSIDUELLE D'ALTÉRATION

Les épaisseurs équivalentes d'altération de l'élément sodium pour les trois verres du plan d'expériences ainsi que pour les quatre verres issus de la thèse E. Gasnier¹ sont présentées à la Figure 18.

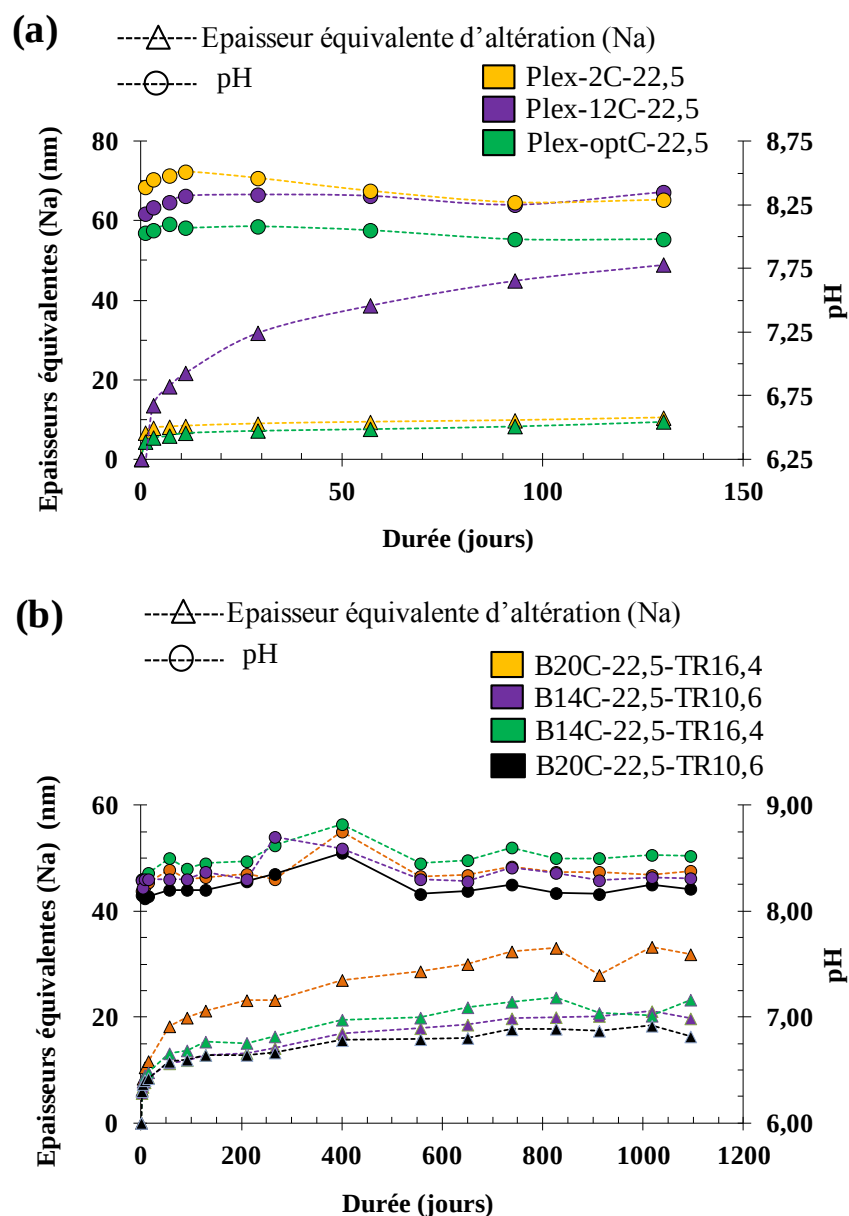


Figure 18 : Evolution du pH et des épaisseurs équivalentes d'altération à 90°C calculées par rapport à Na pour (a) : les verres de cette étude : Plex-2C-22,5 ; Plex-12C-22,5 et Plex-optC-22,5 ; (b) : les verres issus de la thèse D'E. Gasnier¹ : B20C-22,5-TR16,4 ; B14C-22,5-TR10,4 ; B14C-22,5-TR10,6 et B20C-22,5-TR10,6.

La Figure 18 indique que les verres peralumineux sont faiblement altérés quelle que soit la composition. En effet, les épaisseurs équivalentes d'altération sont comprises entre 8 et 43 nm pour des durées de lixiviation comprises entre 130 et 1017 jours. Les vitesses de dissolution du sodium (traceur de l'altération) et du bore sont indiquées au Tableau 9.

Verre	V_R (g/m ² /j) (57 - 130 jours)	V_R (g/m ² /j) (826 - 1017 jours)	pH (130 j) (90°C)	pH (1017j) (90°C)	Rétention du bore dans le gel/phases secondaires (%)	[B ₂ O ₃] / [SiO ₂]
Plex-2C-22,5	(Na) : $5,0 \cdot 10^{-5}$ (B) : $2,7 \cdot 10^{-5}$	- -	8,29	-	55	0,36
Plex-optC-22,5	(Na) : $7,7 \cdot 10^{-5}$ (B) : $3,4 \cdot 10^{-5}$	- -	7,98	-	52	0,45
Plex-12C-22,5	(Na) : $4,9 \cdot 10^{-4}$ (B) : $1,7 \cdot 10^{-3}$	- -	8,35	-	51	0,71
B20C-22,5-TR16,4	(Na) : $1,2 \cdot 10^{-4}$ (B) : $9,3 \cdot 10^{-3}$	(Na) : $8,0 \cdot 10^{-6}$ (B) : $3,4 \cdot 10^{-5}$	8,32	8,34	22	0,40
B20C-22,5-TR10,4	(Na) : $5,1 \cdot 10^{-5}$ (B) : $4,7 \cdot 10^{-5}$	(Na) : $7,3 \cdot 10^{-6}$ (B) : $1,9 \cdot 10^{-5}$	8,20	8,25	23	0,40
B14C-22,5-TR16,4	(Na) : $8,6 \cdot 10^{-5}$ (B) : $2,7 \cdot 10^{-5}$	(Na) : $3,1 \cdot 10^{-6}$ (B) : $2,1 \cdot 10^{-6}$	8,48	8,53	54	0,26
B14C-22,5-TR10,6	(Na) : $6,2 \cdot 10^{-5}$ (B) : $8,6 \cdot 10^{-5}$	(Na) : $1,6 \cdot 10^{-5}$ (B) : $3,7 \cdot 10^{-5}$	8,37	8,32	34	0,26

Tableau 9 : Vitesses de dissolution à 90°C estimées sur les pertes de masse normalisées du sodium (traceur de l'altération) et du bore à différentes échéances (57-130 jours et 826-1017 jours) ; valeurs du pH mesuré à 130 et 1017 jours.

Le Tableau 9 montre qu'à l'exception du verre Plex-12C-22,5, verre caractérisé par la plus forte teneur en oxyde de bore (23,3% massiques) et par la vitesse d'altération la plus élevée, aucun effet de composition ne peut être déduit de ces mesures, les vitesses étant globalement du même ordre de grandeur et proche des limites de mesure de la méthode.

Pour des temps relativement courts (130 jours)

Lorsque la durée de lixiviation est de 130 jours, les vitesses d'altération sont comprises entre $4,9 \cdot 10^{-4}$ et $5,0 \cdot 10^{-5}$ g/m²/j. Ces valeurs sont comparables voire inférieures d'un ordre de grandeur à celle mesurée pour le verre R7T7 pour un S/V également fixé à 200 cm⁻¹ ($V_R(R7T7)_{(B);108\text{jours}} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ g/m²/j)¹⁰.

Pour des temps relativement longs (1017 jours)

Lorsque la durée de lixiviation est longue, les vitesses de dissolution sont très faibles, comprises entre $1,6 \cdot 10^{-5}$ et $8,0 \cdot 10^{-6}$ g/m²/j après 1017 jours (traceur de l'altération : sodium), soit un à deux ordres de grandeur inférieurs à celle du verre R7T7 ($V_R(R7T7)_{(B);876\text{jours}} \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ g/m²/j).

Il est également intéressant de noter qu'après trois années d'altération, le comportement à long terme des verres peralumineux est stable (pH autour de 8,0 – 8,5, composition de la solution altérante constante) et que par conséquent, le risque d'éventuels phénomènes de reprises d'altération semble faible.

Les expériences d'altération des verres Plex-2C-22,5, Plex-optC-22,5 et Plex-12C-22,5 doivent être poursuivies afin d'avoir des données sur leur durabilité chimique sur des temps plus longs.

Remarque : La vitesse résiduelle du verre R7T7 donnée à 876 jours est la moyenne entre celle calculée en eau pure à 90°C pour un S/V de 80 cm⁻¹ et de 600 cm⁻¹, respectivement égales à 2,6.10⁻⁴ g/m²/j et 2,3.10⁻⁴ g/m²/j (aucune donnée n'étant disponible sur l'altération du verre R7T7 pour des temps de lixiviation supérieurs à 108 jours et en eau pure à 90°C pour un S/V = 200 cm⁻¹).

III.4.2. Vitesse résiduelle en eau du COx (Callovo-Oxfordien)

Les verres peralumineux ont montré un excellent comportement à long terme lors des tests d'altération en eau pure. Toutefois, lors de son stockage sur le site de Bure, le colis de verre ne sera pas en contact avec une eau déminéralisée, mais avec une eau dite « eau du COx » (Callovo-Oxfordien) chargée en éléments tels que Ca et Mg. Afin d'être le plus représentatif possible de ces conditions de stockage, le verre B20C-22,5-TR16,4 (défini comme la composition optimale issue de la thèse d'E. Gasnier¹) a été altéré à 90°C avec une solution d'eau du COx synthétisée au laboratoire, et dont la composition est indiquée au Tableau 10.

Elément	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Si ⁴⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH (90°C)
Concentration (mmol/L)	39,00	0,96	2,50	10,00	0,17	0,84	41,00	10,00	6,01

Tableau 10 : Composition molaire (théorique) de l'eau du COx synthétisée et valeur du pH à 90°C.

Dans le but d'exacerber l'effet de l'eau du COx sur l'altération des verres peralumineux, le rapport S/V a été fixé à 3 cm⁻¹ (granulométrie de la poudre 63 - 125 µm et surface spécifique égale à 480 cm².g⁻¹). Les prélèvements de solution ont été analysés par ICP-AES afin de suivre les concentrations en Si, B, Al, Na, Ca, Nd, Zr, Mg, Mo et K au cours de l'altération.

Remarque : L'eau du COx étant initialement chargée en sodium (39 mmol/L), la part du sodium apportée en solution par la dissolution du verre est faible. Par conséquent, les incertitudes liées aux analyses ICP-AES de cet élément sont élevées et il est plus pertinent de mesurer la concentration en bore afin de suivre l'altération du verre. Notons que pour cet échantillon une rétention de 22% du bore est estimée en eau pure.

L'épaisseur équivalente d'altération du bore et l'évolution des concentrations en Mg et Si sont représentées à la Figure 19.

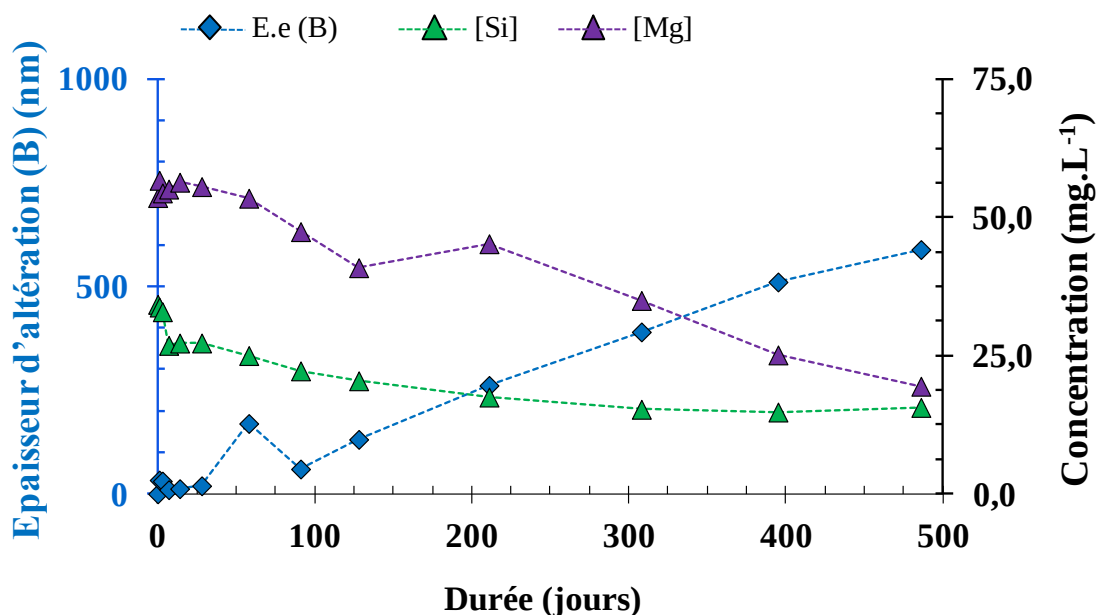


Figure 19 : Evolution à 90°C de l'épaisseur équivalente d'altération de l'élément bore et des concentrations en Si et Mg en solution lors de l'altération du verre B20C-22,5TR16,4 en présence d'eau du COx pour un rapport S/V de 3 cm⁻¹.

Lorsque le verre B20C-22,5-TR16,4 est altéré en eau du COx, sa vitesse de dissolution est estimée à $3,1 \cdot 10^{-3}$ g/m²/j après 486 jours. Par ailleurs, une baisse significative de la concentration en magnésium et dans une moindre mesure en silicium est constatée au cours de l'altération. Ces observations rejoignent les résultats de P. Jollivet^{19,20} sur l'altération du verre SON68⁽¹⁷⁾ en eau du COx (S/V = 3 cm⁻¹), où une baisse de la teneur en magnésium ainsi qu'une vitesse de dissolution de $1,1 \cdot 10^{-3}$ g/m²/j sont observées (vitesse de dissolution mesurée entre 28 et 366 jours). Un parallèle entre ces deux études a été fait afin d'expliquer le comportement du verre B20C-22,5-TR16,4 dans cet environnement. La présence de magnésium dans l'eau du COx entraîne la précipitation de silicates magnésiens (de type $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En consommant le silicium présent dans la couche passivante, la formation de ces phases riches en Si et Mg déstabilise le gel et mène, par conséquent, à une vitesse de dissolution élevée. La formation de silicates magnésiens a également pour conséquence de libérer des protons H⁺ et donc d'abaisser le pH. Une fois que tout le magnésium en solution est consommé, ce mécanisme cesse et la vitesse de dissolution du verre redevient égale à celle mesurée en eau pure.

⁽¹⁷⁾ Le verre SON68 est le simulant inactif du verre R7T7.

Il est intéressant de remarquer que dans l'étude réalisée par P. Jollivet²⁰ sur l'altération du verre SON68 en eau du COx, le magnésium est totalement consommé après 56 jours, alors qu'environ seule la moitié est consommée pour le verre B20C-22,5-TR16,4 après 486 jours ($[Mg]_{486\text{jours}} = 19,5 \text{ mg/L}$) (Figure 20 (A)). La consommation du magnésium est environ vingt fois plus lente pour le verre B20C-22,5-TR16,4 que pour le verre SON68, ce qui suggère une précipitation des silicates magnésiens plus faible pour les verres peralumineux que pour le verre peralcalin SON68. Notons également qu'après une année de lixiviation, le verre B20C-22,5-TR16,4 est altérée sur une épaisseur équivalente environ trois fois inférieure à celle du verre SON68 (511 nm contre 1360 nm). La différence de composition entre ces deux verres pourrait être la cause d'une précipitation de silicates magnésiens limitée dans le domaine peralumineux :

- **Le rapport Al/Si** du verre SON68 étant plus proche de celui des silicates magnésiens que celui du verre B20C-22,5-TR16,4, la précipitation de ces phases secondaires pourrait être favorisée pour le verre SON68 ($(Al/Si)_{\text{silicates magnésiens}} = 0,07$ ¹⁹ ; $(Al/Si)_{\text{SON68}} = 0,13$; $(Al/Si)_{\text{B20C-22,5-TR16,4}} = 0,66$).
- **La teneur en Na₂O** dans le verre B20C-22,5-TR16,4 étant inférieure à celle du verre SON68 (4,1 % contre 10,1% massiques), la dissolution du verre peralumineux libèrera moins d'alcalins en solution que celle du verre peralcalin SON68. Par conséquent, la concentration en ions hydroxyles en solution sera plus faible, ce qui limiterait la précipitation des silicates magnésiens qui ont besoin d'OH⁻ pour précipiter.

Par ailleurs, les valeurs du pH sont proches entre les deux verres, avec un écart de l'ordre de l'incertitude expérimentale ($\pm 0,15$) (Figure 20 (B)).

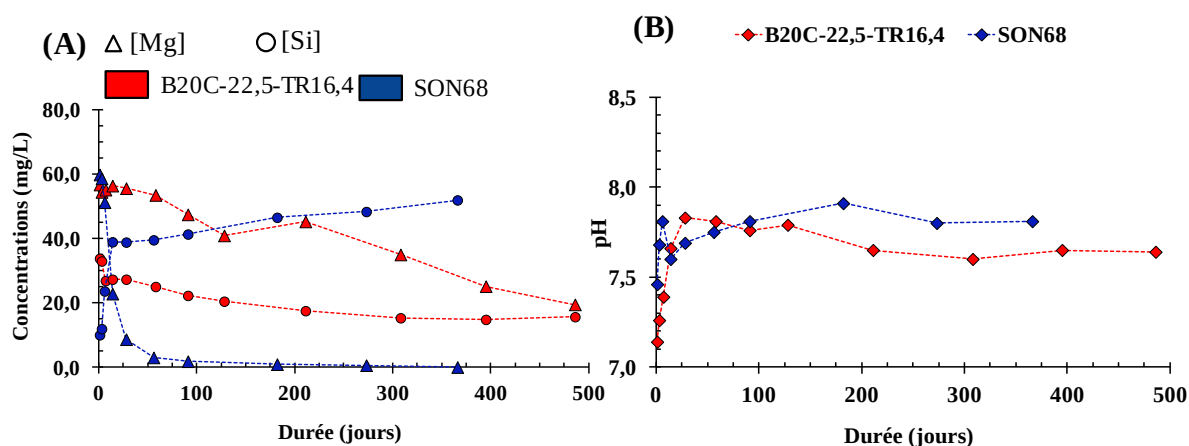


Figure 20 : (A) Evolution des concentrations en silicium et magnésium (mg/L) pour les verres B20C-22,5-TR16,4 et SON68²⁰. (B) Evolution du pH à 90°C pour le verre B20C-22,5-TR16,4 et le verre SON68²⁰.

Après plus d'une année de lixiviation, les verres B20C-22,5-TR16,4 et SON68 sont caractérisés par des vitesses de dissolution similaires en eau du CO_x (de l'ordre de 10⁻³ g/m²/j). Toutefois, il est important de remarquer que contrairement au verre SON68, les phénomènes liés à la formation des silicates magnésiens pour le verre B20C-22,5-TR16,4 ne sont pas terminés après 486 jours. La concentration en magnésium étant continuellement en baisse pour le verre B20C-22,5-TR16,4 (Figure 19), il peut être supposé que pour des temps plus longs (supérieurs à 486 jours), la concentration en magnésium tende vers zéro. Une fois la concentration en magnésium égale à zéro, les mécanismes de formation des silicates magnésiens devraient cesser et la vitesse de dissolution du verre B20C-22,5-TR16,4 devrait être égale à sa valeur en eau pure, soit un à deux ordres de grandeur inférieurs à celle du verre SON68. Pour confirmer cette hypothèse, l'altération du verre B20C-22,5-TR16,4 en eau du CO_x doit être poursuivie.

III.5. REPRISES D'ALTÉRATION

III.5.1. Mise en évidence des reprises d'altération

Les reprises d'altération sont des phénomènes pouvant intervenir après de longues durées de lixiviation. Afin de mieux comprendre les mécanismes qui en sont à l'origine, le verre B20C-22,5-TR16,4 a été altéré dans des conditions favorables à leur apparition : rapport S/V fixé à 40cm⁻¹(18), température de 90°C et des solutions altérantes à pH élevé et maintenu constant par ajout de Na(OH) (pH^{90°C} = 9,5 ; 10,5 et 11,3). Par ailleurs, lorsque le verre est altéré, certains éléments du verre, tels que le bore, vont une fois passés en solution, abaisser le pH et par conséquent, impacter les phénomènes de reprises d'altération. Afin d'observer ces deux phénomènes compétitifs, le verre B20C-22,5-TR16,4 a également été altéré dans une solution à pH élevé (pH = 11,5) mais dont le pH est libre d'évoluer au cours de l'altération. Le pourcentage de verre altéré, déterminé par dosage ICP-AES du bore, est représenté à la Figure 21.

Remarque : Le sodium entrant dans la composition des phases secondaires qui précipitent lors d'une reprise d'altération (zéolithes), l'altération du verre a été suivie par dosage du bore. Pour le verre B20C-22,5-TR16,4, une rétention du bore de 22% est observée. Ainsi à l'issue des reprises d'altération, où le verre est ici *in fine* altéré à cœur, il n'est pas surprenant de déterminer un pourcentage de verre altéré proche de 80 % et non de 100%.

(18) Granulométrie de la poudre : 63 -125 μm et surface spécifique égale à 480 cm².g⁻¹.

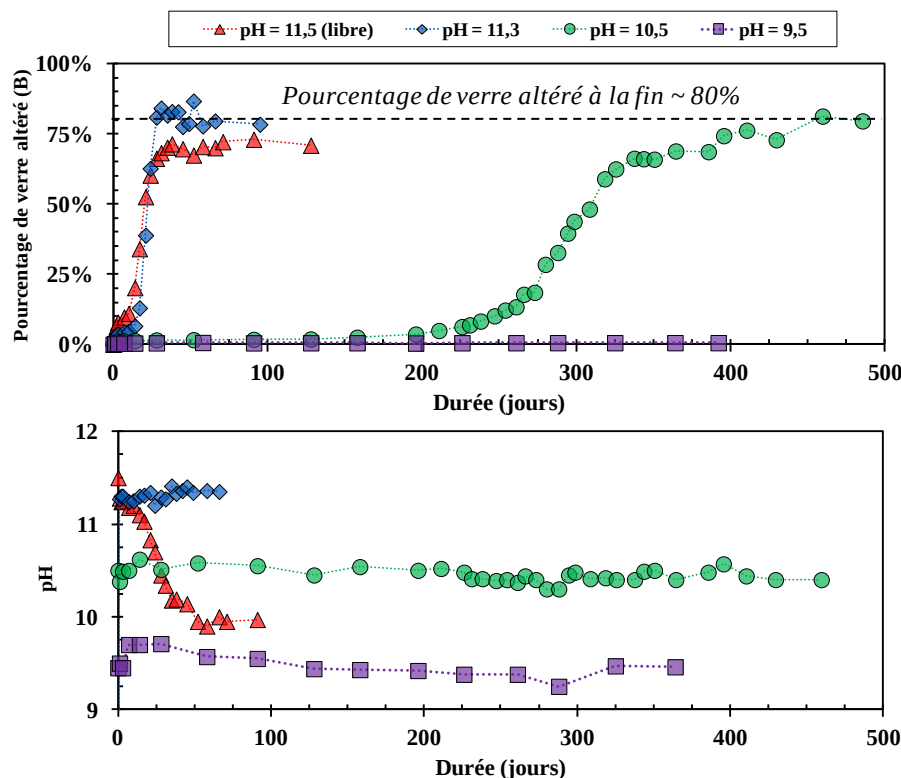


Figure 21 : Evolution du pourcentage de verre altéré pour le verre B20C-22,5-TR16,4 et du pH^{90°C} en fonction du temps pour des solutions à différents pH (les valeurs du pH sont données après ajustement par Na(OH) pour pH = 9,5 ; 10,5 et 11,3). Pour rappel, le pH de l'expérience à pH = 11,5 est libre d'évoluer avec l'altération du verre.

Les reprises d'altération sont uniquement observées pour les solutions où le pH est supérieur à 9,5. Par ailleurs, ces mécanismes ne se produisent pas à l'instant initial, mais après une phase dite « plateau » au cours de laquelle la vitesse de dissolution est constante et dont la durée est d'autant plus courte que le pH est élevé. Les vitesses de reprises d'altération, notées V_{RA} et indiquées au Tableau 11, sont corrélées au pH : plus celui-ci est important, plus les vitesses sont élevées (facteur 9 entre un pH de 10,5 et un pH de 11,3). Les modélisations mises en œuvre par M. Fournier²¹ suggèrent que ces vitesses dépendent essentiellement des cinétiques de nucléation/croissance des zéolithes et des surfaces des zéolithes (augmentant en loi de puissance depuis l'instant initial).

pH	Délai avant reprise d'altération (jours)	V_{RA} (g/m ² /j)	Verre altéré à la fin (%)	Verre altéré à la fin après correctif rétention du bore (%)	pH à la fin
11,5	10 - 14	1,0	73	94	9,9
11,3	14 - 17	1,8	80	103	11,3
10,5	196 - 211	0,2	80	103	10,5
9,5	non observé	-	1	1	9,5

Tableau 11 : Caractérisations des reprises d'altération pour des solutions à différents pH et pour le verre B20C-22,5-TR16,4.

Par ailleurs, pour l'essai où le pH est initialement fixé à 11,5 mais libre d'évoluer au cours de l'altération, une chute de pH, concomitante avec l'altération du verre, est observée (Figure 21). Malgré la baisse du pH, passant de 11,5 à 9,9, les mécanismes liés aux reprises d'altération perdurent et la totalité du verre semble altérée à la fin de l'expérience (73% de verre altéré, soit après correction de la rétention du bore : 94 %).

De ce fait, la valeur du « pH-seuil », c'est-à-dire la valeur minimale du pH à partir duquel des phénomènes de reprises d'altération sont possibles de se produire, se situe entre 9,5 et 9,9 (à 90°C).

III.5.2. La précipitation de zéolithes : le moteur des reprises d'altération

a) PRECIPITATION DES ZEOLITHES

Dès l'instant où les reprises d'altération sont observées, les concentrations en solution des éléments Al et Si chutent brutalement, témoignant de la précipitation de phases secondaires riches en ces deux éléments (Figure 22).

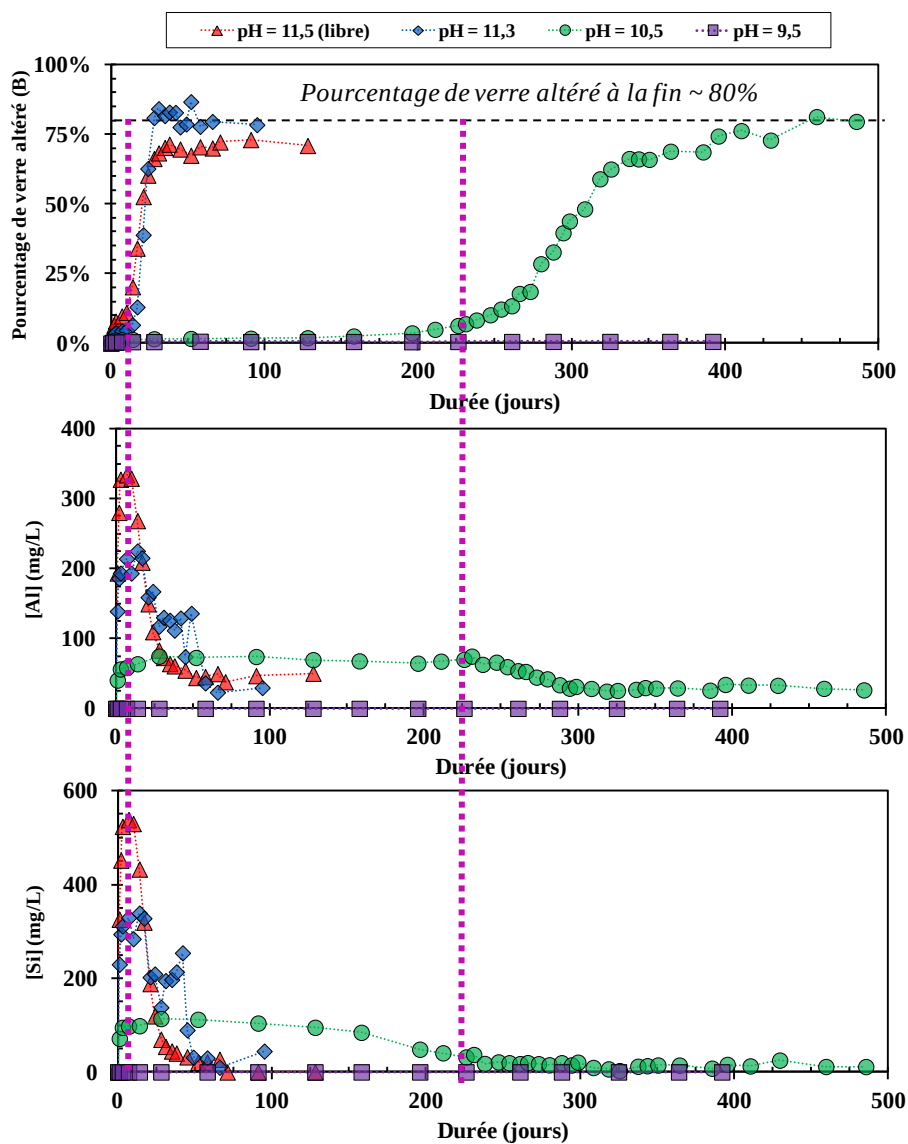


Figure 22 : Evolution du pourcentage de verre altéré (verre B20C-22,5-TR16,4), des concentrations en Si et Al (mg/L) en fonction du temps et pour des solutions à différents pH.

Les analyses *post-mortem* du solide (DRX et MEB) confirment la précipitation de phases secondaires de types zéolithes (Figure 23).

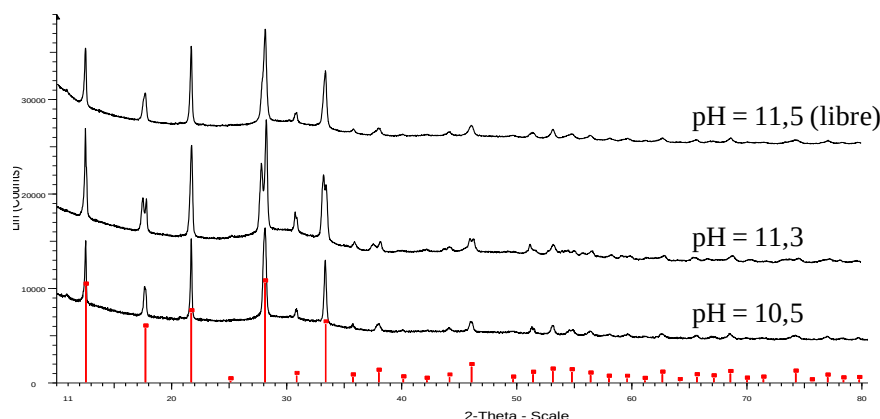


Figure 23 : Diffractogrammes des rayons X du solide après altération du verre B20C-22,5-TR16,4 à différents pH (10,5 ; 11,3 et 11,5). Les pics en rouge correspondent à la phase zéolithe Na-P1 (N° JCPDS : 71-0962).

Dans le cas des essais à pH 10,5 et 11,5 (libre), les zéolithes précipitées sont de nature Na-P1 (structure quadratique centrée) de formule générale $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$, tandis que dans le cas de l'essai à pH 11,3, la phase cristalline se rapproche de la zéolithe Na-P2 (structure orthorhombique) de formule générale $\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$, mais avec quelques pics de diffraction absents, laissant penser que la phase précipitée a une structure intermédiaire entre les zéolithes Na-P1 et Na-P2.

Les observations MEB des échantillons de verres altérés révèlent que ces zéolithes précipitent à la surface des grains de verre. Par ailleurs, ces zéolithes sont de même nature que celles observées par M. Fournier^{21,22,23} sur l'altération du verre ISG⁽¹⁹⁾ dans des conditions similaires (Figure 24).

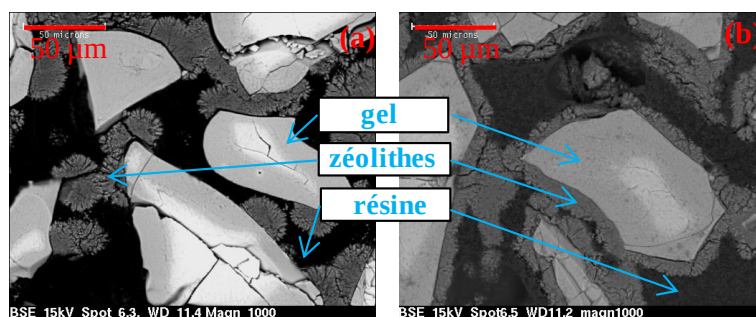


Figure 24 : Observations MEB (électrons rétrodiffusés) du verre après reprise d'altération pour des solutions à différents pH : (a) : pH = 11,5 (libre) ; (b) pH = 11,3.

⁽¹⁹⁾Le verre ISG (International Simple Glass) est un verre de référence au plan international, composé de six oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO et ZrO_2). Le verre ISG contient les mêmes rapports élémentaires que le verre SON68.

b) COMPARAISON AUX RESULTATS ACQUIS SUR LES VERRES PERALCALINS

Les conditions expérimentales étant similaires entre cette étude et celle réalisée par M. Fournier sur l'altération du verre ISG, une comparaison entre verres peralumineux et peralcalins a pu être faite⁽²⁰⁾. Les résultats sont comparés Tableau 12.

Verre	Rapport Al/Si du verre	pH	V _{RA} (g/m ² /j)	durée phase plateau (j)	Concentration en solution pendant la phase plateau (mg/L)	Rapport molaire [Al] / [Si] en solution	Phases secondaires observées
B20C-22,5-TR16,4	0,66	11,5 (libre)	1,0	10 - 14	[Al] = 334 et [Si] = 538	0,65	Zéolithes Na-P1
		11,3	1,8	14 - 17	[Al] = 214 et [Si] = 330	0,68	Zéolithes Na-P1 / Na-P2*
		10,5	0,2	196 - 211	[Al] = 73 et [Si] = 105	0,73	Zéolithes Na-P1
		9,5	-	-	[Al] = 19 et [Si] = 26	0,76	-
ISG	0,13	11,3	1,3	1 - 2	[Al] = 62 et [Si] = 971	0,06	Zéolithes Na-P1 / Na-P2, analcime et C-S-H
		11,0	0,9	15 - 21	[Al] = 50 et [Si] = 650	0,08	Zéolithes Na-P1 / Na-P2, analcime et C-S-H
		10,7	0,3	29 - 40	[Al] = 20 et [Si] = 277	0,07	Zéolithes Na-P1 et C-S-H

Tableau 12 : Comparatifs de l'altération des verres B20C-22,5-TR16,4 et ISG dans des milieux alcalins à 90°C.

Pour l'altération du verre peralcalin ISG²² une reprise d'altération est observée entre 1 et 2,2 jours pour un pH de 11,3 et entre 29 et 40 jours pour un pH de 10,7, alors que pour le verre peralumineux B20C-22,5-TR16,4, elles sont observées entre 14 et 17 jours pour un pH de 11,3 et entre 196 et 211 jours pour un pH de 10,5. Notons que si les reprises d'altération apparaissent à des échéances plus tardives pour les verres peralumineux, les vitesses de dissolution associées à ces phénomènes ne sont quant à elles que peu affectées (Tableau 12).

Les conditions expérimentales étant identiques entre ces deux études, seule la composition de la solution de lixiviation (liée à l'altération du verre) ou la composition et la structure du verre peuvent expliquer les différences observées sur la durée de la phase plateau :

- **La teneur en sodium dans le verre.** Etant donné que les zéolithes sont constituées de sodium et que la teneur en Na₂O diffère significativement entre les deux verres (4,1 % massiques pour le verre peralumineux, contre 10,1% massiques pour le verre peralcalin), on pourrait être même de penser que la teneur en Na₂O ait une forte influence sur les reprises d'altération et donc sur la durée de la phase plateau. Toutefois, cette hypothèse ne peut être considérée dans le processus. En effet, le pH des solutions d'altération étant régulé par des ajouts de Na(OH), la majeure partie du sodium présent en solution provient

⁽²⁰⁾ Conditions expérimentales pour les deux études : $T = 90^{\circ}\text{C}$; granulométrie de la poudre : 63 – 125 μm ; $S/V = 40\text{cm}^{-1}$ et ajustement du pH par ajout de Na(OH).

de ces ajouts et non de la dissolution du verre. Toutefois, il est important de noter que lors d'une altération à pH non régulé, la dissolution des verres peralumineux libérera moins de sodium en solution que celle d'un verre peralcalin, le pH sera limité à des valeurs plus basses, ce qui devrait réduire le risque de reprise d'altération des verres peralumineux et augmenter sa résistance aux flux d'alcalins.

- **Les rapports atomiques Al/Si des verres.** Au vu des rapports Al/Si au sein des verres peralumineux et peralcalins (0,66 pour le verre peralumineux, contre 0,13 pour le verre peralcalin), on aurait pu s'attendre à l'effet inverse, à une reprise d'altération favorisée dans le cas des verres peralumineux, puisque les rapports Al/Si dans les zéolithes précipitées sont égaux à 0,60 pour la zéolithe Na-P1 et 0,33 pour la zéolithe Na-P2.
- **La nature des phases secondaires précipitées** pourrait impacter les délais nécessaires à l'apparition des reprises d'altération. En effet, dans le cas des verres peralumineux, les phases secondaires précipitées sont uniquement de type zéolithes (Na-P1 voire Na-P2) alors que dans le cas du verre ISG, la précipitation d'analcime et de C-S-H⁽²¹⁾ a également été mise en évidence. La précipitation de ces dernières pourrait non seulement modifier la chimie de la solution et impacter les équilibres thermodynamiques entre la solution et la pellicule d'altération, mais également servir de sites de nucléation pour les zéolithes, expliquant des délais de reprise d'altération plus courts pour le verre ISG. L'absence de C-S-H lors de l'altération des verres peralumineux pourrait être due non seulement à une concentration en silicium plus faible dans les solutions de lixiviation du verre B20C-22,5-TR16,4 que dans celles du verre ISG (Tableau 12), mais également à une teneur en CaO, élément constitutif des C-S-H, plus faible (2,5 % massiques pour le verre B20C-22,5-TR16,4 contre 5,0% massiques pour le verre ISG).
- **Les concentrations en aluminium et silicium en solution.** Il est admis que les zéolithes se forment à partir du silicium et de l'aluminium présents en solution, puis à partir de l'aluminium et du silicium du gel lorsque la teneur de l'un de ces deux éléments devient trop faible. La teneur en aluminium en solution étant plus élevée dans le cas des verres peralumineux (Tableau 12), il peut être supposé que le temps pour consommer la totalité de l'aluminium disponible en solution soit plus long. Par conséquent, le moment où la précipitation massive des zéolithes impose une dissolution du gel devrait être retardé dans le cas des verres peralumineux, d'où des délais pour voir apparaître des phénomènes de reprise d'altération plus longs pour le verre B20C-22,5-TR16,4 que pour le verre ISG. Notons que les reprises d'altération sont précédées d'une chute de la concentration en aluminium pour le verre ISG, témoignant de la précipitation des premiers cristaux de

⁽²¹⁾ Les C-S-H (silicates de calcium hydratés) sont des matériaux nano-cristallins dont la structure se rapproche d'un phyllosilicate : la Tobermorite (de formule générale : $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

zéolithes, alors qu'elles sont précédées d'une chute de la concentration en silicium pour le verre peralumineux. La chute en silicium n'a que rarement été observée²⁴ et serait, dans notre cas, la conséquence d'un ratio Al/Si en solution très proche de celui de la zéolithe précipitée.

Dans le but de privilégier une ou plusieurs de ces hypothèses, des expériences plus approfondies, telles que l'analyse chimique de la composition du gel et l'ensemencement des solutions en zéolithes, doivent être entreprises.

Outre ces différences observées, il est important de souligner que malgré ces différences en termes de délais nécessaires à l'apparition des reprises d'altération, les résultats acquis au cours de cette étude sont globalement proches de ceux obtenus par S. Gin et M. Fournier sur les reprises d'altération des verres peralcalins. Par conséquent, il est proposé que les processus à l'origine des reprises d'altération des verres peralumineux soient identiques à ceux des verres peralcalins. Ainsi, c'est en consommant l'aluminium et le silicium nécessaires à la conservation d'un gel passivant que la précipitation des zéolithes se révèle être le moteur des reprises d'altération.

III.6. BILAN SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRES PERALUMINEUX

L'étude de la durabilité chimique des verres peralumineux a montré que les mécanismes gouvernant leur altération sont similaires à ceux définis pour les verres peralcalins, mettant en jeu une succession de régimes en fonction de la durée de l'altération : vitesse initiale, chute de vitesse, vitesse résiduelle et risques de reprise d'altération. Toutefois, les cinétiques d'altération diffèrent significativement entre le domaine de composition peralumineux ou peralcalin (Tableau 13).

Aux premiers instants, les verres peralumineux sont altérés en eau pure suivant une vitesse initiale de dissolution comparable à celle du verre R7T7 ($V_0(\text{R7T7}) = 2,0 \text{ g/m}^2/\text{j}$). Ensuite, se forme un gel passivant à l'interface entre le verre et la solution. Cette couche passivante a pour effet d'abaisser la vitesse de dissolution du verre jusqu'à atteindre une vitesse de dissolution dite « vitesse résiduelle » comprise entre $1,6 \cdot 10^{-5}$ et $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (vitesses mesurées après 1017 jours), soit un à deux ordres de grandeur inférieurs à celle du verre R7T7 ($V_R(\text{R7T7})_{(876\text{j})} \sim 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{j}$). Par ailleurs, en libérant des éléments dits « acides » tels que le bore, et peu d'alcalins, la dissolution des verres peralumineux a pour effet d'autoréguler le pH à des valeurs proches de 8,0 – 8,5. Par conséquent, le risque de reprise d'altération par précipitation de zéolithes, phénomènes uniquement observés pour des pH supérieurs à 9,5 – 9,9 (à 90°C), semble plus faible que pour les verres peralcalins (où le pH en eau pure atteint 9,0 – 9,3)¹⁰.

Par ailleurs, un pH plus faible limite la précipitation des silicates magnésiens en eau du CO_x. En libérant peu d'alcalins lors de leur dissolution, les verres peralumineux seraient donc moins sensibles à leur environnement, et donc chimiquement passifs, notamment vis-à-vis du magnésium en solution. En effet, l'altération du verre B20C-22,5-TR16,4 en eau du CO_x a montré que la consommation de magnésium et donc la précipitation de silicates est environ vingt fois plus lente pour les verres peralumineux que pour le verre peralcalin SON68. L'altération du verre B20C-22,5-TR16,4 en eau du CO_x doit toutefois être poursuivie afin de déterminer si sur le long terme, une fois le magnésium en solution consommé, les cinétiques d'altération des verres peralumineux redeviennent semblables à celles mesurées en eau pure. Il serait également intéressant d'étudier la durabilité chimique de ces matrices et notamment du verre Plex-optC-22,5 (composition optimale) dans des conditions encore plus proches de celles rencontrées par le colis de verre lors de son stockage en site géologique, où les solutions de lixiviation sont enrichies en fer (élément connu pour modifier les mécanismes d'altération des verres peralcalins via la précipitation de silicates de fer).

Concernant les risques de reprise d'altération et plus particulièrement notre crainte initiale que ce risque soit exacerbé pour les verres peralumineux (car riches en Al₂O₃), les expériences d'altération en conditions extrêmement pénalisantes ont montré que ce risque est en fait similaire à celui des verres peralcalins. En effet, le pH-seuil, où les reprises d'altération sont possibles est compris entre 9,5 et 9,9 pour les verres peralumineux et entre 9,2 et 10,1 pour les verres peralcalins^{25,21}. Ceci semble lié au fait que les cinétiques de précipitation des zéolithes soient plus sensibles au pH qu'aux concentrations en aluminium et silicium en solution. Par ailleurs, les moteurs des phénomènes de reprise d'altérations sont dans les deux cas, la précipitation de zéolithes. Notons également que les délais pour voir apparaître des reprises d'altération semblent être plus longs pour les verres peralumineux que pour les verres peralcalins, des expériences plus approfondies permettraient de mieux en identifier les raisons.

	Verres Peralcalins (R7T7/SON68/ISG)	Verres peralumineux (B20C-22,5-TR16,4)	Comparaison verres peralumineux par rapport aux verres peralcalins
V ₀	2,0 g/m ² /j	0,7 g/m ² /j	Equivalent
V _{R(876j)} (eau pure)	2,5.10 ⁻⁴ g/m ² /j	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶	10 à 100 fois plus durable
V _{R (366j)} (eau du CO _x)	1,1.10 ⁻³ g/m ² /j	3,1.10 ⁻³ g/m ² /j*	Précipitation des silicates magnésiens plus lente
pH élevé	- Reprise à partir de pH ^(90°C) ~ 9,2 – 10,1 - (Précipitation zéolithes et C-S-H)	- Reprise à partir de pH ^(90°C) ~ 9,5 – 9,9 - Précipitation zéolithes	Risque de reprise d'altération équivalent (phase plateau plus longue)

Tableau 13 : Comparatifs de la durabilité chimique des verres peralcalins et des verres peralumineux. (*) La vitesse résiduelle de dissolution en eau du CO_x pour le verre B20C-22,5-TR16,4 est donnée alors que la précipitation des silicates magnésiens n'est pas terminée (une fois le magnésium consommé en solution, sa valeur est attendue plus faible).

IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était double : d'une part, valider la transposition des résultats obtenus sur verres simplifiés (où les déchets en PFA ne sont simulés qu'à 60 % massiques) aux verres complexes, notamment en termes de viscosité, T_g et microstructure et d'autre part, d'évaluer la durabilité chimique des verres peralumineux.

Les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux complexes et notamment celles du verre Plex-optC-22,5 sont proches de celles du verre simplifié, mais également des propriétés recherchées en vue de l'application visée (Tableau 14). La viscosité, initialement définie comme un verrou technologique, a pu être significativement abaissée, permettant d'envisager l'élaboration de ces matrices en creuset froid à une température plus faible que celle initialement visée (1300°C). Par ailleurs, les verres peralumineux sont caractérisés par des températures de transition vitreuse élevées ($571 \leq T_g \leq 687^{\circ}\text{C}$), ce qui représente une nette augmentation par rapport aux verres peralcalins ($T_g(\text{R7T7}) = 515^{\circ}\text{C}$), ce qui offre une marge tout à fait confortable en vue d'une augmentation de la thermique du colis de verre.

D'un point de vue microstructural, le caractère homogène/hétérogène peut lui aussi être parfaitement transposé des verres simplifiés aux verres complexes. Les éléments éliminés lors des études sur verres simplifiés tels que le molybdène et le cérium n'impactent pas la microstructure des verres complexes tant que la teneur en PFA n'excède pas 22,5 % massiques. Seule une très légère cristallisation de la phase ZrO_2 Baddeleyite est observée lors d'un refroidissement à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ceci suggère que le zirconium présente moins de facilité à s'insérer dans le réseau peralumineux que dans le réseau peralcalin. Ce point resterait à optimiser, notamment en menant une étude structurale sur le zirconium. Toutefois, il est important de noter que cette cristallisation de ZrO_2 Baddeleyite reste faible, la cristallisation étant présente uniquement aux interfaces verre/creuset et sur une épaisseur de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$. Soulignons également que la teneur en ZrO_2 dans les verres peralumineux (PFA = 22,5 % massiques) est toujours supérieure à celle des verres peralcalins ($[\text{ZrO}_2]_{\text{verres peralumineux}} = 3,3\text{ \% massiques}$ et $[\text{ZrO}_2]_{\text{verres peralcalins}} \leq 2,9\text{ \% massiques}$). Par ailleurs, l'élaboration de la composition optimale (Plex-optC-22,5) à plus basse température (1250°C) et via un mélange de fritte de verre et de calcinat a montré que la présence des platinoïdes ne semble pas impacter la microstructure des verres peralumineux.

Par ailleurs, la teneur en PFA a été augmentée jusqu'à 35 % massiques pour la composition de référence (Plex-optC-22,5). Ce verre est homogène après trempe pour des teneurs en PFA allant jusqu'à 35 % massiques. Ce verre a également montré une très faible tendance à la dévitrification pour des teneurs en PFA inférieures à 30 % massiques, où seule une faible cristallisation de la phase ZrO_2 Baddeleyite est observée aux interfaces verre/creuset. Au-delà, la cristallisation de la phase ZrO_2 devient plus importante et une autre phase cristalline de

type molybdate est observée (la cristallisation de ces phases a uniquement lieu aux interfaces verre/creuset). Les limites d'incorporation des éléments usuellement « gênants » à la vitrification des verres peralcalins tels que le molybdène et les terres rares (dont le cérium) ont été déterminées pour les verres peralumineux (Tableau 15) : $[\text{MoO}_3] \sim 4,6 \%$ massiques ; $[\text{TR}_2\text{O}_3] > 26,3 \%$ massiques ; $[\text{Ce}_2\text{O}_3] \sim 2,5 \%$ massiques (légère incorporation avec Zr et O au-delà). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles rencontrées dans les verres peralcalins, où pour le verre HTI-22,5, elles sont égales à : $[\text{MoO}_3] < 2,7 - 2,9 \%$ massiques ; $[\text{TR}_2\text{O}_3] < 8,4 - 9,2 \%$ massiques et $[\text{Ce}_2\text{O}_3] < 1,5 - 1,6 \%$ massiques. Par ailleurs, cette étude a montré que le bilan de charges a une influence sur l'homogénéité des verres peralumineux complexes, et notamment sur la cristallisation des phases molybdates. Ceci offre une perspective intéressante en vue d'augmenter encore plus la teneur en molybdène dans le verre. Il a notamment été montré qu'en abaissant les teneurs en alcalins et alcalino-terreux présents dans le verre (c'est-à-dire en limitant le bilan de charges), la limite d'incorporation de l'oxyde de molybdène dans le verre Plex-optC-22,5 peut être rehaussée à plus de 5,3 % massiques après refroidissement lent en température.

Concernant le comportement à long terme des verres peralumineux, cette étude a montré que les mécanismes gouvernant leur altération sont identiques à ceux identifiés pour les verres peralcalins et seules les cinétiques associées à ces mécanismes diffèrent. Les vitesses initiales de dissolution de ces matrices sont comparables à celles des verres peralcalins. Par contre, les vitesses résiduelles sont inférieures de un à deux ordres de grandeur par rapport aux verres peralcalins. Par ailleurs, l'autorégulation du pH à des valeurs proches de 8,0 – 8,5 ($T = 90^\circ\text{C}$, eau pure), laisse entrevoir un faible risque de reprises d'altération de ce type de composition, puisque celles-ci n'ont été observées que pour des pH supérieurs à 9,5 – 9,9 ($T = 90^\circ\text{C}$). Ces résultats montrent que même si les verres peralumineux sont riches en Al_2O_3 , ils ne présentent pas pour autant un risque accru de reprise d'altération par rapport aux verres peralcalins (où les reprises d'altération sont observées pour des pH supérieurs de 9,2 – 10,1). Par ailleurs, les verres peralumineux présentent une bonne durabilité chimique en eau du CO_x, meilleure que celle du verre SON68. Comme pour les verres peralcalins, l'altération des verres peralumineux en eau du CO_x semble être gouvernée par la précipitation de silicates magnésiens. Celle-ci est plus lente dans le cas des verres peralumineux car la dissolution du verre apporte moins de charges alcalines nécessaires à leur précipitation. Ces matrices semblent donc moins sensibles à leur environnement (charge alcaline, magnésium) et donc potentiellement plus stables sur le long terme.

	Verres peralumineux Plex-optC-22,5	Verres peralcalins HTI-22,5%
Teneur en PFA (% massiques)	22,5	22,5
Teneur des oxydes (% massique)	[MoO ₃] = 3,4 [TR ₂ O ₃] = 24,3 [Ce ₂ O ₃] = 1,8 [ZrO ₂] = 3,3	[MoO ₃] = 2,9 [TR ₂ O ₃] = 9,2 [Ce ₂ O ₃] = 1,6 [ZrO ₂] = 2,9
Température élaboration	1250 °C	1200°C
Tg	657°C	531°C
Viscosité à la coulée	67 Poises à 1250°C 38 Poises à 1300°C	55 Poises à 1200°C
Descente en température (1°C/min)	ZrO ₂ (ε)	Cristallisation hétérogène (Ca ₂ TR ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ + CeO ₂ + CaMoO ₄)
Résistivité électrique	A 1250°C : 7,2 ± 1,4 Ω.cm	A 1200°C : 5,4 ± 1,1 Ω.cm
Durabilité chimique	V _{0, (Si)} = 0,80 g/m ² /jour V _{R, (Na)} = 7,7.10 ⁻⁵ g/m ² /jour	V _{0, (B)} = 1,10 g/m ² /jour -

Tableau 14 : Bilan des propriétés physico-chimiques du verre peralumineux Plex-optC-22,5 et du verre peralcalin HTI-22,5%. Le sigle « ε » signifie que la phase cristalline est peu présente (seulement visible au MEB et pas en DRX).

Limites d'incorporation des oxydes au RLT (% massiques)	Verres peralumineux Plex-optC-22,5*	Verres peralcalins HTI-22,5%
[MoO ₃]	~ 4,6	< 2,7-2,9
[TR ₂ O ₃]	> 26,3	< 8,4-9,2
[Ce ₂ O ₃]	~ 2,5	< 1,5-1,6

Tableau 15 : Limite d'incorporation en pourcentage massique des oxydes MoO₃, TR₂O₃ et Ce₂O₃ pour les verres Plex-optC-22,5 et HTI-22,5% après un refroidissement à 1°C/min. (*) Correspond au cas le plus opérationnel (bilan de charges non ajusté).

V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "*Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs*", 2013.
- 2 E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, and D. Massiot, "*Homogeneity of peraluminous SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-CaO-Nd₂O₃ glasses: Effect of neodymium content*," *Journal of Non-Crystalline Solids* **405**, 55-62 (2014).
- 3 Liyu Li, Hong Li, Maoxu Qian, and Denis M. Strachan, "*Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses*," *Journal of Non-Crystalline Solids* **281** (1-3), 189-197 (2001).
- 4 J. Puig, B. Penelon, P. Marchal, and M. Neyret, "*Rheological Properties of Nuclear Glass Melt Containing Platinum Group Metals*," *Procedia Materials Science* **7**, 156-162 (2014).
- 5 Nolwenn Chouard, Thèse de doctorat de l'Université Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), "*Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*", 2011.
- 6 Stéphane Gin, Xavier Beaudoux, Frédéric Angéli, Christophe Jégou, and Nicole Godon, "*Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides*," *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** (18-19), 2559-2570 (2012).
- 7 A. F. White and H. C. Claassen, "*Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass*," *Chemical Geology* **28** (C), 91-109 (1980).
- 8 Ribet Isabelle and Godon Nicole, "*Altération par l'eau des verres borosilicatés Exemple des verres nucléaires*," *Techniques de l'ingénieur Matériaux: résistance à la corrosion et au vieillissement base documentaire : TIB373DUO* (ref. article : cor450) (2014).
- 9 K. Lemmens and K. Ferrand, "*Report Supercontainer Tests on HLW glass 2004-2008 and 2009-2014, status May 2010*," *Rapport interne SCK-CEN* **112** (2010).
- 10 Tony Chave, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, "*Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle*", 2007.
- 11 J.L. Nogues, *Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission*. (Université des Sciences et Techniques du Languedoc 2, 1974).
- 12 X. Le Gal, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, "*Etude de l'altération de verres volcaniques du Vatnajökull (Islande). Mécanismes et bilans à basse température*", 1999.
- 13 T. Chave, P. Frugier, A. Ayral, and S. Gin, "*Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution*," *Journal of Nuclear Materials* **362** (2-3), 466-473 (2007).
- 14 E. Curti, J. L. Crovisier, G. Morvan, and A. M. Karpoff, "*Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study*," *Applied Geochemistry* **21** (7), 1152-1168 (2006).
- 15 S. Gin and J. P. Mestre, "*SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5*," *Journal of Nuclear Materials* **295** (1), 83-96 (2001).
- 16 Maxime Fournier, Stéphane Gin, and Pierre Frugier, "*Resumption of nuclear glass alteration: State of the art*," *Journal of Nuclear Materials* **448** (1-3), 348-363 (2014).
- 17 Maxime Fournier, Aurélien Ull, Elodie Nicoleau, Yaohiro Inagaki, Michaël Odorico, Pierre Frugier, and Stéphane Gin, "*Glass dissolution rate measurement and calculation revisited*," *Journal of Nuclear Materials* **476**, 140-154 (2016).
- 18 Estelle Molières, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, "*Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés*", 2012.
- 19 P. Jollivet, P. Frugier, G. Parisot, J. P. Mestre, E. Brackx, S. Gin, and S. Schumacher, "*Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68*," *Journal of Nuclear Materials* **420** (1-3), 508-518 (2012).
- 20 Patrick Jollivet, Géraldine Parisot, Céline Marcou, and Jean-Pierre Mestre, "*Influence de l'eau du COx sur la vitesse de dissolution du verre SON68 : Rapport Final*," *Rapport interne CEA : DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2012/21*, 1-96 (2012).

- 21 Maxime Fournier, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier, "*Study of the mechanisms underlying resumptions of alteration. Modeling and evaluation of the impact on nuclear waste glasses*", 2015.
- 22 Maxime Fournier, Pierre Frugier, and Stéphane Gin, "*Resumption of Alteration at High Temperature and pH: Rates Measurements and Comparison with Initial Rates*," *Procedia Materials Science* **7**, 202-208 (2014).
- 23 Maxime Fournier, Pierre Frugier, and Stéphane Gin, "*Effect of Zeolite Formation on Borosilicate Glass Dissolution Kinetics*," *Procedia Earth and Planetary Science* **7**, 264-267 (2013).
- 24 Feng X.D, Buck E.C, Bradley C.R, and Gong M.L, "*Long-term comparison of dissolution behaviour between fully radioactive and simulated nuclear waste glasses*," *Nuclear Technology* **104**, 193-206 (1993).
- 25 Solange Ribet and Stéphane Gin, "*Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media*," *Journal of Nuclear Materials* **324** (2–3), 152-164 (2004).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans la perspective d'une potentielle augmentation du taux de combustion des combustibles nucléaires, de nouvelles matrices vitreuses sont à l'étude. Ces nouvelles matrices doivent être caractérisées par une homogénéité de la fonte, une faible tendance à la dévitrification, une excellente durabilité chimique et une élaboration compatible avec le procédé de vitrification en creuset froid, où typiquement une viscosité inférieure à 100 Poises à 1300°C est requise. De précédentes études sur la formulation de matrices vitreuses ont montré le fort potentiel des verres peralumineux en tant que matrice de conditionnement eu égard à sa capacité à solubiliser des teneurs élevées en terres rares en particulier. Toutefois, la viscosité élevée de ces verres est apparue comme un verrou technologique vis-à-vis du procédé de vitrification. L'objectif de cette étude a donc été de mieux comprendre les relations entre la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux afin d'en optimiser la formulation.

La méthodologie employée a été la construction d'un plan d'expériences sur des systèmes simplifiés à sept oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) afin d'établir des modèles empiriques du premier ordre, permettant de relier la composition et le rôle de chaque oxyde aux propriétés physico-chimiques des verres peralumineux (en termes de température de transition vitreuse, viscosité et microstructure, en distinguant notamment les verres coulés sur plaque de ceux refroidis à 1°C/min permettant de simuler le refroidissement du verre à cœur de conteneur). Une étude structurale a également été réalisée afin de mieux comprendre les rôles structuraux du sodium, lithium et calcium au sein des verres peralumineux. Les propriétés physico-chimiques de verres peralumineux complexes ont par ailleurs été étudiées afin d'évaluer la transposition des résultats des verres simplifiés aux verres complexes, de statuer sur les performances des verres peralumineux en tant que matrice de conditionnement et enfin, de déterminer leurs limites d'incorporation en molybdène et terres rares.

La méthodologie par plan d'expériences s'est révélée tout particulièrement adaptée pour identifier et quantifier le rôle de chaque oxyde sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux. Les oxydes qui influent le plus sur la microstructure et les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux s'avèrent être les oxydes de lanthane et d'aluminium. En particulier, l'incorporation de La_2O_3 permet d'augmenter la température de transition vitreuse, ce qui est positif en vue de l'application visée, mais surtout, elle permet d'abaisser

significativement la viscosité de la fonte, permettant l'élaboration de verres fluides à 1250 – 1300°C. En revanche, cet oxyde, à forte teneur, peut favoriser des phénomènes de séparation de phases et de cristallisation de phases riches en terres rares ($\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ et LaBO_3). Toutefois, il est important de noter que la microstructure des verres n'est pas gérée par la seule teneur en La_2O_3 . En effet, les matrices peralumineuses peuvent incorporer d'importantes teneurs en La_2O_3 , jusqu'à 8,0 % molaires, tout en étant homogènes après trempe et refroidissement lent en température. De manière générale, l'homogénéité des verres peralumineux est davantage contrôlée par le bilan de charges du système, celui-ci étant défini comme la différence entre le nombre de charges positives apportées par Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et La^{3+} et le nombre de charges négatives des tétraèdres AlO_4^- et BO_4^- à compenser. Lorsque ce bilan de charges est négatif, le réseau est instable et tend vers la cristallisation de mullite. Pour un bilan de charges compris entre 10 et 35, les verres peralumineux sont homogènes à l'échelle du nanomètre. En revanche, dès lors que le bilan de charges est supérieur à 35, des phénomènes de démixtion, entre une phase enrichie en B, TR et une phase enrichie en Si, ainsi que des phénomènes de cristallisation des phases LaBO_3 et/ou $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ se produisent. La nature des cristaux formés dépend alors du rapport atomique Si/B dans le verre : pour un rapport $\text{Si/B} \leq 1,20$, c'est la phase LaBO_3 qui cristallise, tandis que pour un rapport $\text{Si/B} \geq 1,20$, c'est la phase $\text{La}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ qui est observée. Pour obtenir un verre homogène, il peut ainsi être choisi d'abaisser la teneur en La_2O_3 , d'augmenter celle en Al_2O_3 ou d'ajuster celles en Na_2O , Li_2O et CaO . Les modèles établis au chapitre 3 permettent d'optimiser la composition de ces verres afin d'améliorer le caractère homogène des verres sans pour autant dégrader les propriétés physico-chimiques telles que la viscosité.

Les études structurales ont montré que le réseau des verres peralumineux est un réseau assez polymérisé, présentant des caractéristiques structurales stables sur tout le domaine étudié, et constitué principalement de SiO_4 Q^4 , AlO_4 (~ 90%) et BO_3 (~ 92 %). Cette étude a également permis de préciser le rôle structural des compensateurs de charges/modificateurs de réseau, aidant ainsi au choix de la nature des alcalins et alcalino-terreux à introduire dans la composition des verres peralumineux. Les cations Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} ont principalement un rôle de compensateur de charges des entités AlO_4 , mais également, dans une moindre mesure, un rôle de modificateur de réseau en venant former des liaisons avec les atomes d'oxygène non pontants dans l'environnement du silicium. Par ailleurs, la substitution du sodium par du calcium entraîne une plus grande diversité des espèces moléculaires, et plus particulièrement, une légère hausse des entités AlO_5 (passant de 6% à 9% de l'aluminium total). Cette plus grande diversité des espèces moléculaires, favorable au désordre chimique et topologique, pourrait favoriser la mixité du réseau peralumineux et être favorable à l'homogénéité du verre. La substitution du sodium par du lithium n'a quant à elle pas d'effet sur la structure et la microstructure des verres peralumineux, suggérant que Na^+ et Li^+ ont les mêmes rôles

structuraux et microstructuraux (dans la limite de notre domaine d'étude). Enfin, dans les verres peralumineux, les ions terres rares ont un double rôle : celui de modificateur de réseau, mais aussi celui de compensateur de charges des entités AlO_4 et BO_4 . Il est probable que cette polyvalence structurale des ions terres rares facilite leur insertion dans le réseau peralumineux, conférant aux matrices peralumineuses une faible tendance à la dévitrification. De manière plus générale, la structure des verres peralumineux semble à l'origine de la forte stabilité de ce type de matrice vis-à-vis des risques de cristallisation.

L'ensemble des résultats expérimentaux, connaissances structurales et modèles établis sur la base d'un plan d'expériences ont permis, *in fine*, de définir un domaine optimal de composition. L'ensemble des verres appartenant à ce nouveau domaine, tel que le verre de référence « Plex-opt », est fluide à 1300°C, homogène après trempe et refroidissement à 1°C/min, résistant à l'altération et enfin caractérisé par une T_g élevée.

Par ailleurs, l'étude des verres peralumineux complexes a permis de montrer que pour une teneur en PFA fixée à 22,5 % massiques, les propriétés des verres complexes sont similaires à celles des verres simplifiés, à l'exception d'une légère cristallisation de la phase ZrO_2 Baddeleyite à l'issue d'un refroidissement à 1°C/min. Ceci suggère que les résultats obtenus sur des systèmes simplifiés à sept oxydes peuvent être transposés à des systèmes plus complexes composés d'une vingtaine d'oxydes (pour $\text{PFA} \leq 22,5$ % massiques).

D'un point de vue microstructural, les verres peralumineux sont caractérisés par une fonte homogène, et ce pour des teneurs en PFA allant jusqu'à 35 % massiques. Les verres peralumineux sont également caractérisés par une très faible tendance à la dévitrification. En effet, jusqu'à une teneur en PFA de 30 % massiques, seule une très faible cristallisation de ZrO_2 Baddeleyite est observée aux interfaces verre/creuset à l'issue d'un refroidissement à 1°C/min. En particulier, aucune phase de type molybdate ou de phase riche en terres rares (apatite, $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ou TRBO_3) n'a été mise en évidence. Les limites d'incorporation de ces deux éléments à l'issue d'un refroidissement du verre en conteneur, usuellement considérés comme gênants à la vitrification des verres peralcalins, ont été déterminées pour les verres peralumineux. Elles sont égales à : $[\text{MoO}_3] \sim 4,6$ % massiques ; $[\text{TR}_2\text{O}_3] > 26,3$ % massiques, soit supérieures à celles identifiées dans le domaine peralcalin où elles valent pour le verre HTI-22,5% : $[\text{MoO}_3] < 2,7 - 2,9$ % massiques ; $[\text{TR}_2\text{O}_3] < 8,4 - 9,2$ % massiques.

Les propriétés physico-chimiques de ces matrices sont par ailleurs en bonne adéquation avec les spécificités requises pour une matrice de conditionnement (avec un taux de charge de 22,5% massiques). La viscosité de ces matrices, définie initialement comme un verrou technologique, a pu être significativement abaissée, permettant la formulation de verres

peralumineux fluides à 1250°C. Les températures de transition vitreuses sont élevées, d'environ 100°C supérieures à celles des verres peralcalins.

L'étude de la durabilité chimique des verres peralumineux a par ailleurs montré que les mécanismes gouvernant leur altération sont similaires à ceux définis pour les verres peralcalins et seules les cinétiques associées à ces mécanismes diffèrent. Les vitesses initiales de dissolution de ces matrices sont estimées en eau pure à 0,5 - 1,9 g/m²/j, soit comparables à celle du verre R7T7, et les vitesses résiduelles de dissolution sont estimées à 1,6.10⁻⁵ - 3,1.10⁻⁶ g/m²/j (après 1017 jours), soit un à deux ordres de grandeur inférieurs à celle du verre R7T7. Par ailleurs, en libérant des éléments « dits » acides tels que le bore, et peu d'alcalins, la dissolution des verres peralumineux a pour effet d'autoréguler le pH à des valeurs proches de 8,0-8,5 (T=90°C, eau pure). Ceci laisse entrevoir un faible risque de reprise d'altération par précipitation de zéolithes, puisque celles-ci n'ont été observées que pour des pH supérieurs à 9,5-9,9 (T=90°C). Par ailleurs, un pH plus faible limite la précipitation de silicates magnésiens intervenant lors de l'altération des verres dans des solutions de lixiviation plus proches de celles rencontrées sur le site de stockage à Bure, telles que des solutions riches en magnésium (eau du COx). Les verres peralumineux semblent donc moins sensibles à leur environnement (charge alcaline, magnésium) que les verres peralcalins et donc potentiellement plus stables sur le long terme.

Cette étude a donc confirmé que les verres peralumineux offrent une réelle opportunité pour le conditionnement des solutions de produits de fission enrichies en molybdène et/ou terres rares.

Jusqu'ici, la réactivité chimique des précurseurs de vitrification des verres peralumineux n'a pas été étudiée. Par conséquent, il serait intéressant de réaliser des tests afin de mieux appréhender les mécanismes réactionnels entrant en jeu entre les différents précurseurs de vitrification et comparer les résultats aux verres peralcalins (verre R7T7 notamment). Il serait en particulier recherché de définir la nature des intermédiaires réactionnels formés (composition, quantité, morphologie) ainsi que leurs cinétiques de formation et de redissolution dans le bain de verre.

Par ailleurs, les caractérisations microstructurales des verres complexes ont montré que la cristallisation de la phase ZrO₂ Baddeleyite, si faible soit-elle, n'est pas uniquement liée à un problème de réactivité chimique des précurseurs oxydes. Une étude microstructurale et structurale sur des verres simplifiés serait donc à envisager dans le but de mieux déterminer la limite d'incorporation en ZrO₂ dans les verres peralumineux et le rôle structural et l'environnement du zirconium au sein de ces matrices. Une étude similaire pourrait également être réalisée sur MoO₃, pour mieux comprendre les différences structurales existant entre les verres peralcalins et peralumineux, ces derniers permettant une capacité d'incorporation du molybdène nettement accrue.

Concernant le comportement à long terme de ces verres, il semble d'une part essentiel de poursuivre l'altération des verres peralumineux en eau pure et en eau du CO_x, afin de continuer à acquérir des données sur le long terme. L'influence de certains éléments sur la durabilité chimique de ces verres, tels que les terres rares, mériterait d'être mieux définie et comprise. Il serait également intéressant d'étudier l'altération de ces matrices dans des conditions encore plus proches de celles rencontrées sur le site de stockage, en particulier avec des solutions contenant du fer. D'autre part, il serait également pertinent d'étudier la stabilité de ces matrices sous auto-irradiation.

Annexe 1 :

Complément d'information sur la structure des verres

I. LES VERRES SILICATÉS

I.1. LE VERRE SiO_2

La silice SiO_2 est un oxyde formateur, c'est-à-dire qu'elle peut à elle seule former un verre. Le verre de silice est composé de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les sommets¹. A la différence des composés cristallisés (cristobalite, quartz) le verre est caractérisé par l'absence de périodicité à moyenne et à longue distance avec une distribution des angles Si-O-Si s'étendant de $\Theta = [120^\circ - 180^\circ]$ avec un maximum à $\Theta = 144^\circ$ ². L'agencement structural des tétraèdres SiO_4 au sein de la silice vitreuse forme un réseau tridimensionnel totalement polymérisé. Le réseau est alors uniquement constitué d'entités $\text{SiO}_4 \text{ Q}^4$ où Q^4 signifie qu'un tétraèdre SiO_4 est relié à quatre autres tétraèdres par le biais d'oxygènes pontants (notés BO pour *Bridging Oxygen*)³.

I.2. EFFET DES ALCALINS ET D'ALCALINO-TERREUX AU SEIN DE SYSTÈMES SILICATÉS

I.2.1. Dépolymérisation du réseau vitreux

L'introduction de cations modificateurs dans un verre de silice a pour effet de rompre les liaisons Si-O-Si et de créer des atomes d'oxygène non pontants (notés NBO pour *Non-Bridging Oxygen*) (Figure 1). Un alcalin créera un NBO, tandis qu'un alcalino-terreux en créera deux (Figure 1).

En introduisant des liaisons ioniques ($\text{M}^+ \text{---} \text{NBO}$ ou $\text{M}^{2+} \text{---} \text{NBO}$), l'insertion d'ions modificateurs a pour conséquence de dépolymériser le réseau silicaté. Le réseau ne sera alors plus constitué d'entités structurales Q^4 , mais d'entités structurales partiellement connectées dites unités Q^n où $n = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4$ et représente le nombre d'oxygène pontants, (Figure 2). Ainsi, une unité Q^0 fait référence à un tétraèdre SiO_4 isolé dont les quatre atomes d'oxygène sont tous non pontants. A mesure que le taux d'ions modificateurs augmente, le nombre de NBO formé par unités Q^n croît, le réseau est de plus en plus dépolymérisé.

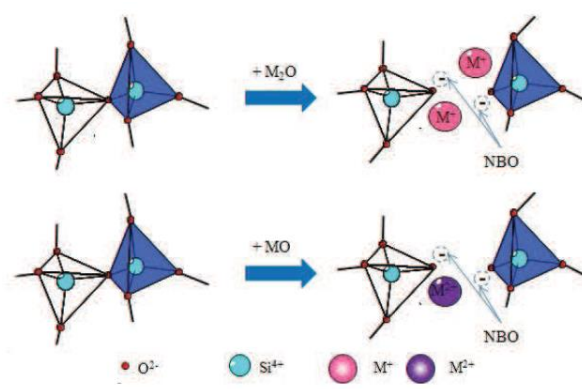


Figure 1 : Rupture d'une liaison Si-O-Si et création des oxygènes non pontants par ajout d'alcalin (M^+) ou alcalino-terreux (M^{2+}).

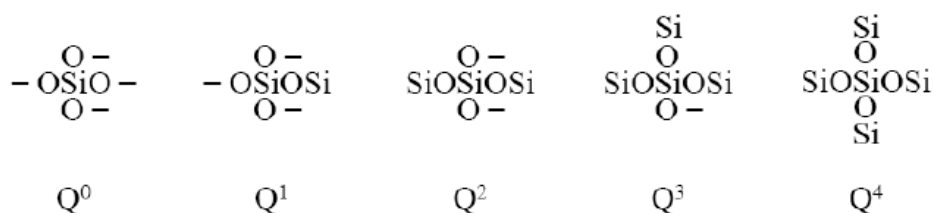


Figure 2 : Les différentes unités SiO_4 Q^n pouvant exister au sein des verres silicatés.

I.2.2. Répartition des ions modificateurs au sein du réseau vitreux silicaté

La distribution des ions modificateurs au sein du réseau vitreux a fait l'objet de nombreux modèles. En 1932, Zachariasen fait l'hypothèse que les cations modificateurs se situent de façon aléatoire au sein du réseau de silice (Figure 3.a). Les alcalins viendraient alors se loger de manière aléatoire et homogène, à proximité des oxygènes non pontants formés au cours de la fusion. C'est le modèle du « réseau aléatoire continu ». Même si Warren ne tarde pas à apporter des preuves en faveur de ce modèle⁴, celui-ci souffre de nombreuses exceptions.

Plus récemment, Greaves⁵ propose que le verre soit constitué de zones riches en éléments formateurs et de zones riches en éléments modificateurs, c'est le modèle du « réseau aléatoire modifié » (Figure 3.b). Ces différentes régions sont séparées par des espaces « inter-réseaux » formant des chenaux de percolation. Ces chemins préférentiels seraient alors à l'origine de variations brutales de propriétés telles que la conductivité ou la durabilité chimique.

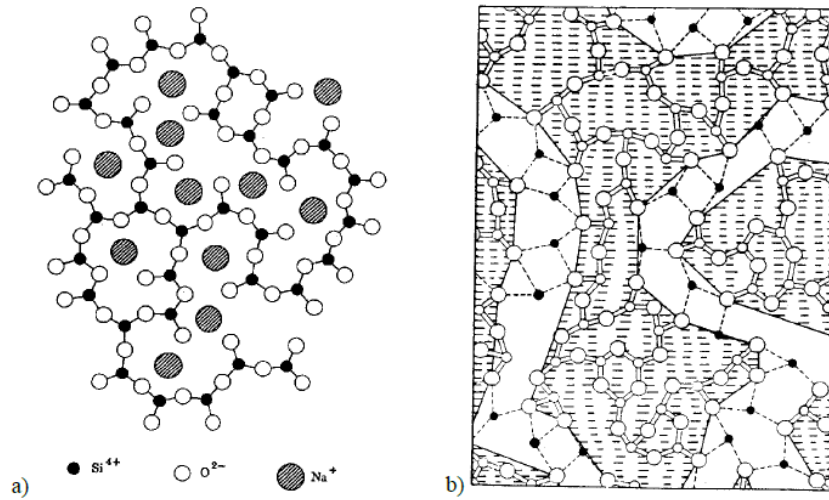
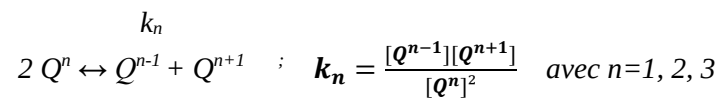


Figure 3 : Représentation schématique 2D de la structure des verres SiO₂-Na₂O. (a) modèle de Zachariasen ; (b) modèle de Greaves.

I.2.3. Effet de la nature des alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un système silicaté

La nature des éléments modificateurs, qu'ils soient alcalins (Li⁺, Na⁺, K⁺...) ou bien alcalino-terreux (Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺...) influe sur la structure, tant sur la distribution des Qⁿ, que sur la distribution angulaire Si-O-Si.

H.T. Maekawa⁶ montre, en travaillant sur des systèmes binaires SiO₂-M₂O (M : Li⁺, Na⁺ et K⁺), que différentes distributions des entités Qⁿ peuvent être obtenues selon la nature de l'ion alcalin introduit (Figure 4.a). Plus la force de champ de l'alcalin est forte, c'est-à-dire plus le rayon ionique du cation est petit ($F = Z/a^2$, avec Z la charge du cation et a la distance moyenne entre le cation et l'oxygène), plus l'équilibre suivant est déplacé vers la droite :



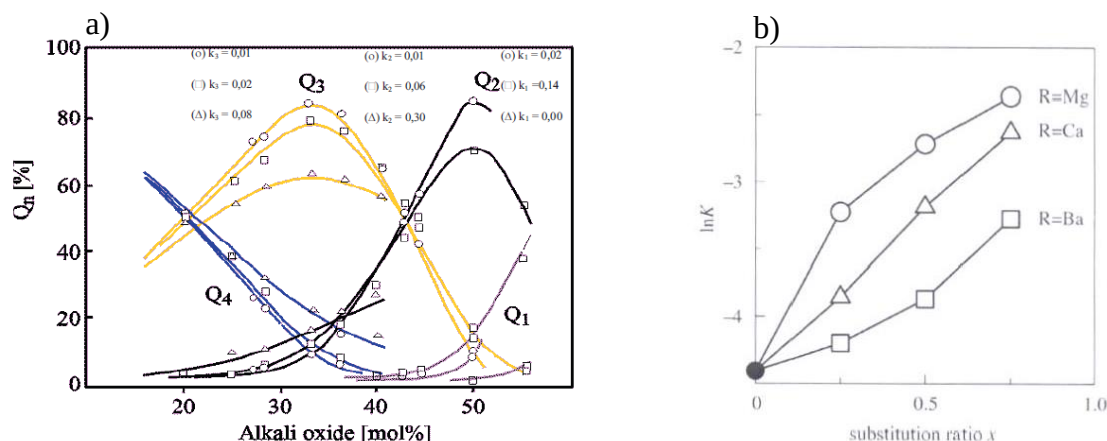


Figure 4 : (a) Distribution des entités Q^n au sein des verres SiO_2-M_2O en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin avec $M = K (\circ), Na (\square), Li (\Delta)$ et k_n les constantes de dissociation⁷ ; (b) Variation de la constante d'équilibre K associée à l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$ en fonction de la substitution du sodium par un alcalino-terreux, système : $33 \{(1-x)Na_2O - xRO\} - 67SiO_2$ ($R = Mg, Ca, Ba$)⁸.

De façon analogue, T. Maehara et ses collaborateurs⁸ montrent, sur le système $33\{(1-x)Na_2O - xRO\} - 67SiO_2$ que l'ajout d'alcalino-terreux conduit à un déplacement de l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$ vers la droite. Ce déplacement est d'autant plus important que la force de champ de l'alcalino-terreux est importante (Figure 4.b).

II. LES VERRES BORATÉS

II.1 LE VERRE B_2O_3

Au même titre que la silice, l'oxyde de bore est un 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 $[B_3O_9/2]^{3-}$. 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 bidimensionnel plutôt que tridimensionnel comme la silice, rendant le réseau boraté plus fragile : la température de transition vitreuse de l'acide borique vitreux est de $260^\circ C$ contre $1100^\circ C$ pour la silice.

Par ailleurs, l'ensemble des propriétés (viscosité, $T_g \dots$) présente une évolution non linéaire (existence d'un extremum) avec l'ajout d'alcalins dans les systèmes boratés. Ce phénomène particulier, inexistant pour les silicates alcalins, est nommé : anomalie du bore.

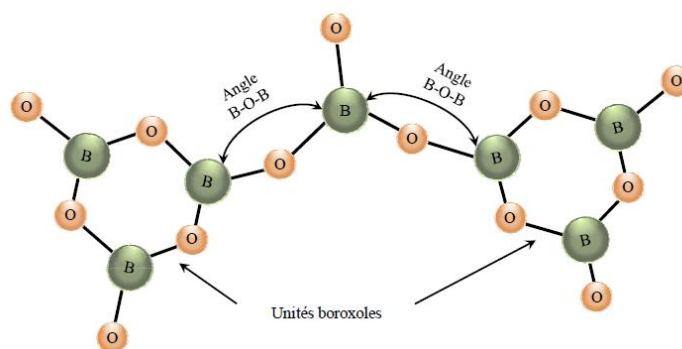


Figure 5 : Structure des anneaux boroxols.

II.1.1. Effet des alcalins et alcalino-terreux au sein de système boraté

a) EFFET D'UNE AUGMENTATION DE LA TENEUR EN ALCALIN ET ALCALINO-TERREUX SUR LA STRUCTURE

L'effet structural de l'addition de modificateurs de réseau à l'acide borique vitreux est décrit par le modèle de Krogh-Moe⁹. L'ajout d'ions alcalins conduit dans un premier temps à la transformation progressive du bore trigonal en bore tétraédrique et a notamment pour conséquence de rigidifier le réseau (augmentation de T_g et de la viscosité). Les unités BO_4 portent une charge négative qui est compensée par les ions alcalins. Avec l'ajout progressif d'alcalins, les unités boroxols de B_2O_3 seraient tout d'abord converties en unités tétraborate, elles-mêmes converties en unités diborate. Au-delà de 25% molaires en 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) (Figure 6.a). La formation d'oxygène non pontants sur ces entités s'accompagne d'une diminution du pourcentage en bore tétraédrique au sein du verre¹⁰.

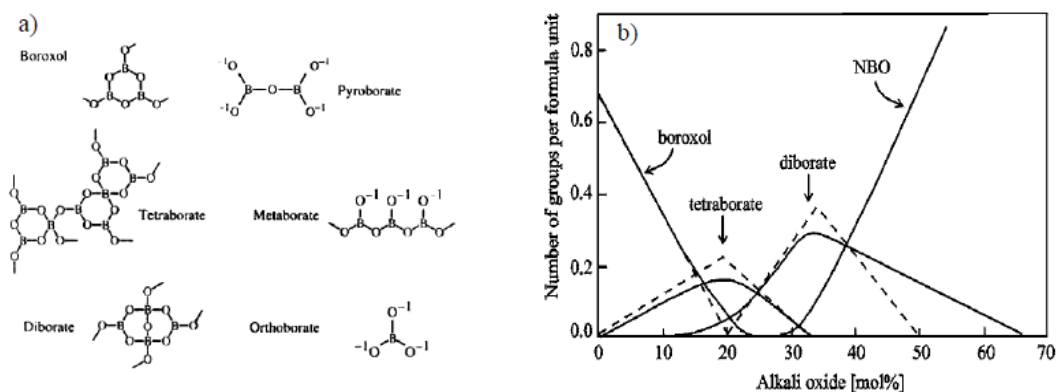


Figure 6 : (a) Intermédiaires structuraux de types borates intervenant au sein des verres $B_2O_3 - M_2O$ ¹¹. (b) Evolution des concentrations des différents groupes structuraux intervenant dans le verre $B_2O_3 - M_2O$ en fonction du taux d'alcalins introduits¹⁰.

b) EFFET DE LA NATURE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR LA STRUCTURE D'UN SYSTÈME BORATÉ

Pour une teneur en alcalins fixe, la Figure 7 montre que la proportion d'unités BO_4 varie au sein des verres de borates avec la nature de l'alcalin. Ainsi, pour une composition donnée, la fraction de BO_4 est d'autant plus faible que la force de champ diminue, c'est-à-dire que la taille de l'ion augmente. Ceci reflète une compétition entre le processus de formation des tétraèdres BO_4 et celui de création d'oxygènes non pontant¹¹.

Par ailleurs, J. Lorosch¹² montre par spectroscopie Raman que pour une teneur en alcalin inférieure à 30% molaires, la nature des unités formées dans un verre boraté dépend de la taille de l'alcalin. Pour un verre $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, les entités diborate (dont le rapport $N_4/N_3 = 0,5$) sont dominantes alors que dans le verre $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, ce sont les entités tétraborate ($N_4/N_3 = 0,34$) qui sont dominantes, avec $N_3 = [\text{BO}_3] / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$.

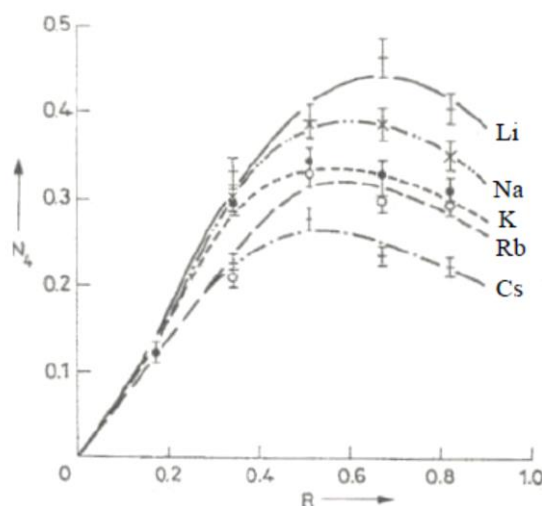


Figure 7 : Evolution de $N_4 = [\text{BO}_4] / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ en fonction de $R = [\text{M}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ avec $M = \text{Li} ; \text{Na} ; \text{K} ; \text{Rb}$ et Cs ¹¹.

Les travaux menés par J. Zhong et P.J. Bray¹³ permettent d'aller plus loin quant à la dépendance du pourcentage de N_4 avec la nature de l'alcalin. En effet, en plus de relever ces mêmes faits (plus l'alcalin est petit, plus le taux de N_4 est élevé), ils montrent que si deux alcalins sont présents dans le verre avec le même pourcentage molaire, la valeur de N_4 ne vérifie pas l'équation 1 :

$$N_4 = 0,5 \cdot N_4(\text{Li}) + 0,5 \cdot N_4(\text{M}_2) \quad \text{Équation 2}$$

Avec : $N_4(\text{Li})$ et $N_4(\text{M}_2)$ les pourcentages respectifs de bore IV si la composition était uniquement composée de lithium et d'un autre alcalin M_2 .

En plus de ne pas être une valeur intermédiaire, la valeur réelle de N_4 peut aussi être inférieure aux valeurs références de $N_4(\text{Li})$ et $N_4(\text{M}_2)$ (N_4 peut ne pas être compris dans l'intervalle $[N_4(\text{Li}) ; N_4(\text{M}_2)]$) (Figure 8). L'évolution de N_4 en fonction de la substitution d'un alcalin par un autre présente un minimum local, on parle d'effet alcalin mixte.

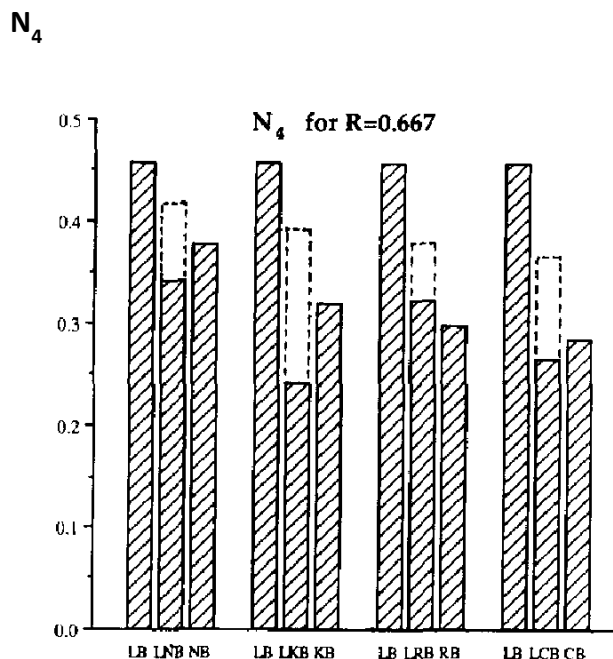


Figure 8 : Comparaison des différentes valeurs de N_4 . Les notations LB, LNB, NB, LKB, KB, LRB, RB, LCB et CB correspondent respectivement aux systèmes $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Rb}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Les barres hachurées correspondent aux valeurs de N_4 mesurés tandis que les barres en pointillées correspondent aux valeurs de N_4 déduites par l'équation 1¹³.

II.1.2. Effet des alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un système borosilicaté

Le modèle de Bray (1978) développé à l'issue de résultats obtenus par RMN ^{11}B permet de décrire la structure des verres borosilicatés ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$) et notamment la variation de la teneur en BO_4 en fonction de la composition du verre^{14,15,16}. Ce modèle ne tient en revanche pas compte de la nature de l'alcalin présent dans la composition. Il apparaît que la variation de la teneur en BO_4 dépend de deux 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 $K \leq 8$ il est proposé :

- $R < 0,5$: le réseau vitreux est composé d'une phase riche en silicium et d'une autre phase riche en bore et en sodium. Il est supposé que tous les ions modificateurs convertissent le bore trigonal en bore tétraogonal. Dans ce domaine de composition, il y a deux réseaux disjoints pouvant conduire à une démixtion.

- $R = 0,5$: le réseau borate alcalin est essentiellement constitué de groupements diborate (Figure 9).
- $0,5 < R < 0,5 + K/16$: l'ajout d'ions Na^+ détruit progressivement les unités diborate (les triangles BO_3 sont transformés en tétraèdres BO_4). En se liant individuellement à quatre tétraèdres SiO_4 , les unités BO_4 s'insèrent dans le réseau silicaté formant alors des groupes reedmergnerite $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ (Figure 9). Ce processus s'achève lorsque tous les tétraèdres 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 .
- $R_{\text{max}} = 0,5 + K/16$: 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.
- $(0,5 + K/16) < R < (0,5 + K/4)$: 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 atomes d'oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 .
- $(0,5 + K/4) < R < (2 + K)$: 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, 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 10). A cette composition, le verre est très dépolymérisé, il est constitué d'unités BO_3 contenant des NBO et d'unités $\text{SiO}_2 \text{ Q}^2$.

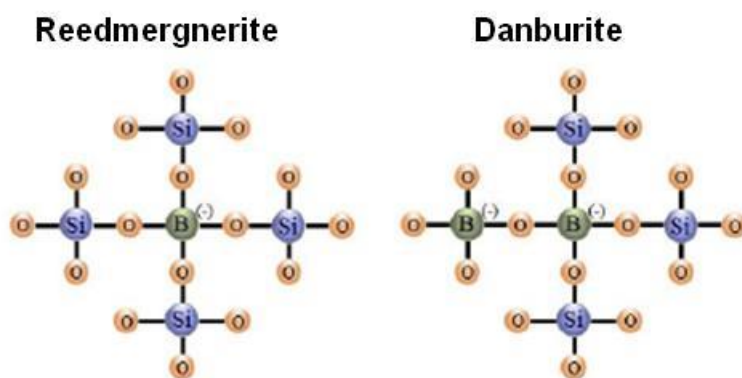


Figure 9 : Représentation structurale des unités reedmergnerite et danburite.

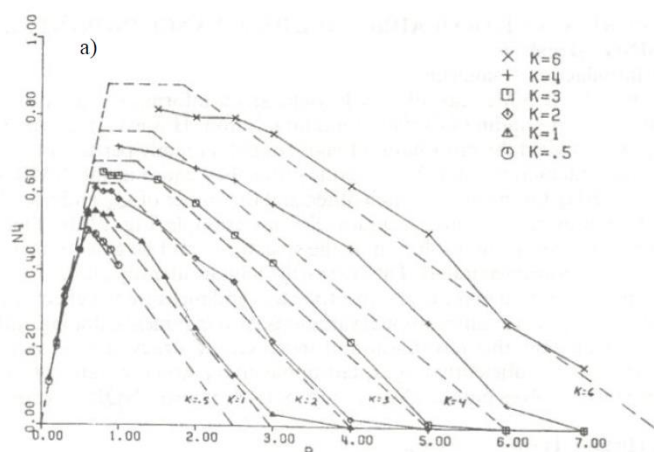


Figure 10 : Variation de N_4 mesurée par RMN en fonction du rapport $R=[Na_2O]/[B_2O_3]$ et $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ ¹¹.

II.1.3. Effet des alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un système aluminoborosilicaté

Le modèle de Bray développé auparavant n'est valable que pour des verres borosilicatés. Ne s'appliquant pas aux verres aluminoborosilicatés, et par conséquent pas aux verres nucléaires, différentes modifications furent apportées afin de tenir compte du rôle des ions aluminium :

L'ajout d'aluminium dans le verre $SiO_2 - B_2O_3 - M_2O$ rend sa structure plus complexe. En effet, la structure 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 ($R_p > 0,50$; avec $R_p = [Oxydes\ modificateurs] / ([Oxydes\ modificateurs] + [Alumine])$) ou peralumineux ($R_p < 0,50$) du verre. Des techniques de caractérisation telles que la RMN ^{11}B , ^{29}Si , ^{27}Al ou WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) et de dynamique moléculaire ont permis de montrer que l'ajout d'aluminium modifie l'environnement du bore et du silicium ainsi que le rôle de l'ion modificateur dans le réseau^{17,18}. De manière générale, l'augmentation du taux en alumine provoque une diminution de la fraction en BO_4 (N_4) (Figure 11) au profit des unités BO_3 . Cette variation indique que les ions modificateurs se situent en priorité au voisinage de l'aluminium pour former des tétraèdres $[AlO_4]^-$ plutôt que dans l'environnement du bore.

Dans les verres peralcalins (où il existe un excès d'ions modificateurs par rapport à l'aluminium), tout l'aluminium est transformé en tétraèdre $[AlO_4]^-$ avant que les ions modificateurs restant $[Na_2O]_{ex} = [Na_2O] - [Al_2O_3]$ puissent ensuite convertir les unités BO_3 en BO_4 , voire également former des NBO sur les tétraèdres SiO_4 étant donné la présence de silicium dans le réseau. L'aluminium est uniquement présent en coordinence tétraédrique, comme le confirme la RMN ^{27}Al . Afin de tenter de calquer le modèle de Bray, proposé pour

le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$, à notre système quaternaire pour repérer les différences structurales entre les deux systèmes, un nouveau rapport $R' = [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{ex}} / [\text{B}_2\text{O}_3] = [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ est proposé avec toujours le rapport $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$. La Figure 11 représente la dépendance de N_4 en fonction des rapports R et R' . Il apparaît que l'allure générale des deux courbes est la même : N_4 augmente, avec une pente moins élevée, jusqu'à une valeur maximale $N_{4\text{max}}$, puis diminue (Figure 11). Cependant, pour le système sans alumine, la valeur de $N_{4\text{max}}$ est atteinte pour une valeur de $R \sim 0,6$ tandis qu'elle ne survient que vers $R' = 1$ pour le système avec alumine. De plus, dans la région où $N_4 < N_{4\text{max}}$, les valeurs de N_4 pour le système quaternaire 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 tétraèdres SiO_4 lorsque $R' < R'_{\text{max}}$. La présence d'aluminium augmente donc la compétition entre le bore et le silicium vis-à-vis des modificateurs de réseau.

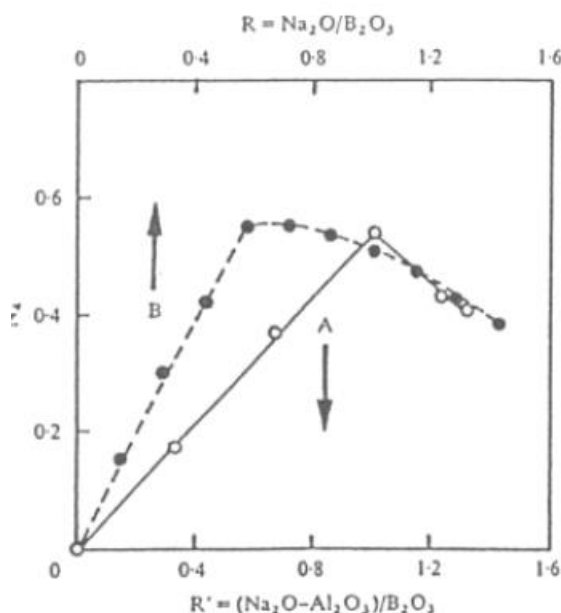


Figure 11 : Evolution de N_4 en fonction du rapport $R' = [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{ex}} / [\text{B}_2\text{O}_3]$ (courbe A) et en fonction du rapport $R = R' = [\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ (courbe B) des verres de compositions $30\text{SiO}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - (0-25)\text{Al}_2\text{O}_3 - (40-15)\text{Na}_2\text{O}$.

En traçant la variation de la quantité $[\text{Na}_2\text{O}(\text{Si})] / [\text{Na}_2\text{O}]$ en fonction de $[\text{Na}_2\text{O}(\text{B})] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ (où $[\text{Na}_2\text{O}(\text{Si})]$ représente la fraction de Na_2O associée à Si et $[\text{Na}_2\text{O}(\text{B})]$ celle associée à B sous la forme de BO_4), il apparaît que Na_2O est plus susceptible de se trouver dans l'environnement du bore que celui du silicium¹⁷. La décroissance de N_4 lorsque $R' > R'_{\text{max}}$ peut être attribuée à l'apparition de NBO dans le réseau boraté et donc à la formation de BO_3 au dépend des unités BO_4^- . D'autre part, l'ajout d'aluminium provoque une diminution du nombre de NBO présent dans le réseau silicaté, ce qui se traduit par une repolymérisation du

réseau visible par le décalage des déplacements chimiques sur les spectres RMN ^{29}Si vers les valeurs les plus négatives.

Le modèle de Bray a fait l'objet d'autres études pour être interprété dans un système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Dans les verres peralcalins, c'est-à-dire dans des verres présentant un excès d'ions modificateurs et compensateurs de charges par rapport à l'alumine, l'aluminium est essentiellement présent en coordinence tétraédrique¹⁷. Les entités $[\text{AlO}_4]^-$ alors présentes nécessitent une compensation de charge. Par conséquent, la quantité d'ions alcalins et alcalino-terreux disponible pour compenser les entités $[\text{BO}_4]^-$ (M^+ ou M^{2+} excédentaires) sera inférieure à celle d'un système sans alumine. Les valeurs N_4 et N_4 max en seront alors abaissées. Partant de ce principe, L. Du et al.¹⁹, proposent de considérer le bore et l'aluminium comme des cations de même type. Ils suggèrent de remplacer la teneur $[\text{B}_2\text{O}_3]$ du modèle de Bray par la teneur corrigée $[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$. Les expressions R, K définis auparavant deviennent :

- $R' = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$
- $K' = [\text{SiO}_2] / ([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$

III. EFFET DES TERRES RARES SUR LA STRUCTURE DU SYSTÈME $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O-TR}_2\text{O}_3$

Le rôle structural des ions terres rares dans les verres aluminosilicatés en présence d'ions modificateurs apparaît fortement dépendant du caractère peralcalin ou peralumineux des verres.

Dans le système peralcalin riche en oxyde de terre rare $[0,70\text{SiO}_2 - 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,15\text{Na}_2\text{O} - 0,12\text{MgO}]_{100-x} - [\text{Eu}_2\text{O}_3]_x$, un déplacement des bandes Raman vers les basses fréquences a été mis en évidence lors d'une augmentation de la teneur en Eu_2O_3 ²⁰. Ceci suggère que dans les verres peralcalins, la terre rare jouerait plutôt un rôle de modificateur de réseau, en s'insérant préférentiellement dans les zones dépolymérisées créées par les ions modificateurs de réseau tels que les alcalins et alcalino-terreux.

Dans les verres peralumineux sans oxyde de terre rare, les ions alcalins et alcalino-terreux étant en défaut vis-à-vis des ions aluminium, la totalité des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ ne peut pas être compensée, et le nombre de NBO dans ce type de 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 modificateur de réseau et un rôle de compensateur de charge des entités AlO_4 . Les études structurales des systèmes $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$ ²¹ et $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ²² par spectroscopie RMN ^{27}Al et MQMAS ont montré que le passage d'un caractère peralcalin à peralumineux et l'augmentation de la teneur en La_2O_3 sont

accompagnés d'une hausse de la constante de couplage quadripolaire $C_Q(\text{AlO}_4)$. Ceci suggère que les entités AlO_4 , initialement compensées par Na^+ et Ca^{2+} , sont compensées par des cations avec une force de champ plus élevée, tels que La^{3+} . Une augmentation de la teneur en AlO_5 , et dans une moindre mesure en AlO_6 , au détriment des entités AlO_4 est également observée. L'aluminium en coordinence tétraédrique est préférentiellement compensé par les ions alcalins et alcalino-terreux, et les ions terres rares viennent compenser l'excès d'aluminium dans le système. Les résultats RMN ^{29}Si ont montré une augmentation du nombre de NBO lors d'une substitution de CaO par La_2O_3 , mettant en évidence le rôle de modificateur de réseau de la terre rare²².

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 H. Scholze and J.L. Dû, *Le Verre: nature, structure et propriétés*. (1969).
- 2 R. L. Mozzi and B. E. Warren, "The structure of vitreous silica," *Journal of Applied Crystallography* **2** (4), 164-172 (1969).
- 3 B. H. W. S. De Jong, Charles M. Schramm, and Victor E. Parziale, "Silicon-29 magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates," *Journal of the American Chemical Society* **106** (16), 4396-4402 (1984).
- 4 B. Warren, Zeit. Krist. **86**, 349 (1939).
- 5 B. E. Warren, "SUMMARY OF WORK ON ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS*," *Journal of the American Ceramic Society* **24** (8), 256-261 (1941).
- 6 Hideki Maekawa, Takashi Maekawa, Katsuyuki Kawamura, and Toshio Yokokawa, "The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids* **127** (1), 53-64 (1991).
- 7 J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael, and A. Pines, "A silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silicon-aluminum ordering in leucite and analcite," *Physics and Chemistry of Minerals* **15** (4), 370-382 (1988).
- 8 T. Maehara, S. Shibata, T. Yano, and H. Maekawa, *Proceeding congrès IGC Strasbourg* (2007).
- 9 S. Sen, "Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses: a Nd LIII-edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study," *Journal of Non-Crystalline Solids* **261** (1-3), 226-236 (2000).
- 10 J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. (Royal Society of Chemistry, 2005).
- 11 P. Bray, "Proceedings of the second international Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts," 1-20 (1997).
- 12 J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher, and A. Levasseur, "Brillouin and raman scattering study of borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **69** (1), 1-25 (1984).
- 13 Jianhui Zhong and P. J. Bray, "Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids* **111** (1), 67-76 (1989).
- 14 Y. H. Yun and P. J. Bray, "Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *Journal of Non-Crystalline Solids* **27** (3), 363-380 (1978).
- 15 S. Z. Xiao, "A discussion about the structural model of "nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,"" *Journal of Non-Crystalline Solids* **45** (1), 29-38 (1981).
- 16 W. J. Dell, P. J. Bray, and S. Z. Xiao, " ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content," *Journal of Non-Crystalline Solids* **58** (1), 1-16 (1983).

- 17 G El-Damrawi, W Müller-Warmuth, H Doweidar, and IA Gohar, " *^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 glasses*," Physics and chemistry of glasses **34** (2), 52-57 (1993).
- 18 L. Cormier, D. Ghaleb, J. M. Delaye, and G. Calas, "*Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations*," Physical Review B **61** (21), 14495-14499 (2000).
- 19 Lin-Shu Du and Jonathan F. Stebbins, "*Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study*," Journal of Non-Crystalline Solids **351** (43–45), 3508-3520 (2005).
- 20 Zhandos N. Utegulov, Margaret A. Eastman, S. Prabakar, Karl T. Mueller, Abdulatif Y. Hamad, James P. Wicksted, and George S. Dixon, "*Structural characterization of Eu_2O_3 – MgO – Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 glasses with varying Eu_2O_3 content: Raman and NMR studies*," Journal of Non-Crystalline Solids **315** (1–2), 43-53 (2003).
- 21 Olivier Lassalle-Herraud, Thèse de doctorat de l'Université Perpignan, "*Dévittrification et étude structurale de verres riches en terre rare*", 2007.
- 22 Julien Hiet, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, "*Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides*", 2009.

Annexe 2 : Synthèse des verres et techniques expérimentales.

I. ÉLABORATION DES VERRES

I.1. ÉLABORATION EN FOUR À MOUFLE

Tous les verres ont été synthétisés à partir des précurseurs suivant :

- SiO_2 (Milisil, pureté 0,0997)
- H_3BO_3 (PROLABO, pureté 0,995)
- Al_2O_3 (SIGMA-ALDRICH, pureté 1,000)
- Na_2CO_3 (SIGMA-ALDRICH, pureté 0,998)
- Li_2CO_3 (PROLABO, pureté 0,990)
- CaO (SIGMA-ALDRICH, pureté 0,995)
- La_2O_3 (SIGMA-ALDRICH, pureté 0,999)

L'oxyde de lanthane étant très hygroscopique, il est calciné à 1000°C pendant 1 heure la veille de l'élaboration, afin d'éliminer toute trace d'eau éventuelle.

Pour chaque oxyde, les quantités appropriées de poudres de matières premières nécessaires à la synthèse de 150 g de verre ont été pesées au $1/10^{\text{ème}}$ de mg. Le mélange vitrifiable a été mélangé dans un agitateur mécanique pendant 15 minutes, puis élaboré en four à moufle dans un creuset en platine rhodié (Pt/Rh) selon le protocole suivant (Figure 1) :

- Une montée en température à la vitesse de 300°C/h jusqu'à 500°C , suivi d'un palier de 3 heures. Cette étape, correspondant à un palier de décarbonatation, permet d'éviter le moussage du mélange vitrifiable, pouvant être causé par le dégagement brutal de CO_2 provenant des précurseurs Na_2CO_3 et Li_2CO_3 .
- Une montée en température à la vitesse de 300°C/h jusqu'à 1350°C afin d'affiner la fonte verrière pendant 3 heures.
- Le mélange vitrifiable est coulé rapidement sur une plaque métallique en inox.
- Le verre est récupéré, concassé et broyé dans un broyeur planétaire avec bols en agate (rotation pendant 20 min à 300 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 de nouveau affiné pendant 2h à 1350°C puis coulé sur plaque. A l'issue de cette étape, le verre est dit « coulé sur plaque » (CP)

- Pour chaque échantillon, une quinzaine de grammes de verre coulé sur plaque est récupérée et introduite dans un creuset en platine-or (Pt-Au) de dimension 2,5x2,5 cm², puis reportée à 1350°C pendant 45 minutes avant d'être refroidi à 1°C/min afin de simuler un refroidissement à cœur de conteneur.

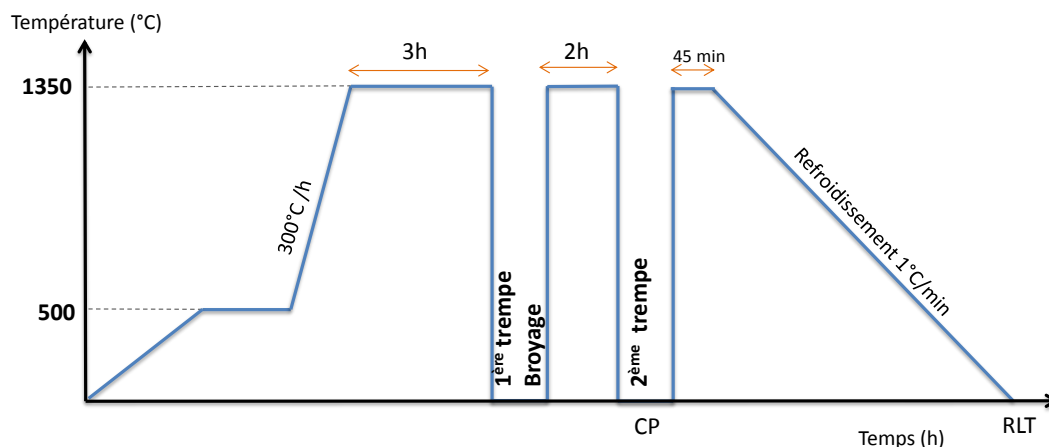


Figure 1 : Cycle thermique utilisé pour l'élaboration des verres en four à moufle.

I.2. ÉLABORATION EN FOUR SAINT-GOBAIN

Les élaborations en four Saint-Gobain permettent d'élaborer une quantité plus importante de verre (de l'ordre de 600 g) ainsi que d'assurer une agitation continue de la fonte lors de l'élaboration afin d'éviter la sédimentation des platinoïdes au fond du creuset. Le mélange vitrifiable, constitué dans notre cas de fritte de verre et de calcinat, est progressivement incorporé pendant la montée en température du creuset (en platine-rhodié), et chauffé par induction jusqu'à 1250°C. La fonte verrière est affinée pendant 3h puis coulée sur une plaque métallique en inox.

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. RHÉOMÈTRE À CONTRAINTE IMPOSÉE

La viscosité des verres a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, disposé selon une géométrie de Couette (Rhéometric Scientific SR 5000, dispositif illustré à la Figure 2). Le liquide de viscosité η à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux en platine rhodié, disposés dans un four vertical tubulaire permettant de chauffer jusqu'à 1600°C. Le cylindre extérieur (rayon R_2) est fixe tandis que le cylindre intérieur (rayon R_1 et longueur l) est animé d'un mouvement de rotation. La viscosité est alors déterminée en mesurant la valeur du couple M qu'il faut appliquer au rotor (cylindre intérieur

mobile) afin qu'il soit animé d'une vitesse angulaire ω par rapport au creuset (cylindre extérieur fixe). Sept relevés expérimentaux sont effectués sur la gamme de température souhaitée (1100 – 1400°C) avec un pas de 50°C. L'étalonnage du rhéomètre est effectué à partir d'un verre témoin dont l'évolution de la viscosité en fonction de la température est connue (verre BCL B3959). L'incertitude expérimentale est estimée à $\pm 10\%$.

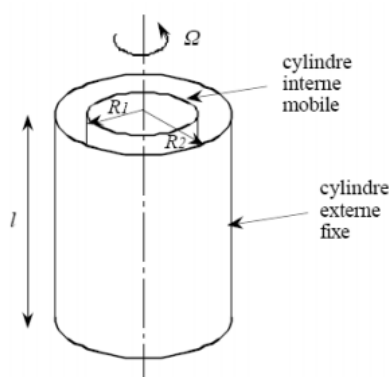


Figure 2 : Schéma de principe du viscosimètre de Couette.

L'évolution de la viscosité en fonction de la température peut être prise en compte par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman¹, dite aussi « équation VFT » (Equation 1). Cette équation permet à partir des relevés expérimentaux de déterminer la viscosité d'un verre pour des températures comprises entre 1100°C et 1400°C.

$$\text{Log}_{10}(\eta) = A + \frac{B}{(T-T_0)} \quad \text{Equation 1}$$

Avec : A, B et T_0 : des constantes indépendantes de la température (T_0 est exprimée en Kelvin).

II.2. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_C ont été déterminées par Analyse enthalpique différentielle ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) sur un appareil Multi HTC Setaram. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence, un creuset en platine dans notre cas. L'acquisition des thermogrammes a été réalisée en utilisant les conditions expérimentales suivantes :

- Echantillon à analyser : 200 mg de verre coulé sur plaque, granulométrie 80 – 125 μm .
- Atmosphère : argon.
- Type de creuset : platine

- Matériau de référence : creuset en platine vide
- Vitesse de chauffe : 10°C/min.

II.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée avec un diffractomètre Phillips X'PERT Pro PANalytical équipé d'une source monochromatique Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) fonctionnant à 40 mA, 40 kV en montage Bragg-Brentano. L'échantillon analysé est préalablement broyé à une granulométrie inférieure à 63 μm afin de limiter les risques d'orientation préférentielle des cristaux. L'acquisition se fait sur la gamme 2θ s'étendant de 10 à 90° avec un pas de 0,035° (durée d'une analyse 5h). Les diffractogrammes sont ensuite traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) et comparés avec la base de données cristallographiques de l'International Center for Diffraction Data (fiche JCPDS, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

II.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil Philips XL30 équipé d'un filament de tungstène soumis à une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons observés ont dans un premier temps été enrobés dans une résine, puis polis jusqu'à une rugosité de 1 μm (suspension diamantée), puis métallisés (dépôt d'une fine couche conductrice de carbone à la surface). Les observations MEB ont de préférence été réalisées en mode électrons rétrodiffusés, plus sensibles au contraste chimique du matériau qu'en électrons secondaires, plus sensibles au contraste topologique de la surface. En électrons rétrodiffusés : plus une région est riche en élément lourd tel que le lanthane, plus son contraste est clair. La limite de détection du MEB utilisé est de l'ordre de 2 – 3 μm .

Par ailleurs, la composition chimique des échantillons a été estimée par l'analyse des rayons X (EDX) émis sous l'impact du bombardement électronique du MEB. Ces rayons correspondent à des photons émis lors des transitions électroniques de relaxation entre les niveaux d'énergie internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. L'énergie des photons est donc spécifique de l'élément émetteur, et leur intensité est liée à la quantité d'éléments présents dans la poire d'interaction (zone émettant les rayons X) et à la composition du matériau analysé. L'analyse du rayonnement émis par le matériau est réalisée par un détecteur de type jonction pn au silicium dopé au lithium et le système de quantification associé est le logiciel IMIX. Notons que les analyses EDX ne permettent pas de doser les éléments légers tels que le bore et le lithium dont la probabilité de désexcitation par émission de photon est très faible.

II.5. MICROSONDE ÉLECTRONIQUE

Les analyses quantitatives de la composition chimique ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique de type CAMECA SX100 (12kV, 10 nA) au Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) au centre CEA de Saclay. La préparation des échantillons à analyser est identique à celle réalisée pour les observations MEB, à savoir : enrobage dans une résine, polissage et métallisation. Les composés standards utilisés pour le dosage des éléments sont :

- | | |
|---|---|
| ▪ Al-Na-Si : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite) | ▪ Cs : verre_Cs (25,8Si-6,9Al-15,1Ca-9,9Cs-42,2O) |
| ▪ B : BN (nitrure de bore) | ▪ Ba : BaF_2 |
| ▪ Ca : Rhodonite | ▪ La : LaB_6 |
| ▪ Zr, Cr, Fe, Mo, Ru, Pd : métaux purs | ▪ Ce : CeAl_2 |
| ▪ P : InP | ▪ Nd : NdF_3 |
| ▪ Sr : SrTiO_3 | ▪ L'oxygène est déduit par différence |
| ▪ Te : PbTe | |

A l'exception du lithium (élément trop léger), tous les éléments chimiques présents dans nos verres ont pu être dosés (l'oxygène étant déterminé par différence). La détermination de la composition du verre résulte de la moyenne sur une trentaine de mesures réalisées en mode de sonde « défocalisée », permettant de doser précisément le sodium. Les analyses chimiques des cristaux ainsi que des phases séparées présentes au sein de certains de nos verres ont été effectuées en sonde « fixe », dont la poire d'interaction est de l'ordre de 1 à 2 μm . Ce mode d'analyse, très énergétique, entraîne une migration du sodium sous le faisceau et conduit donc à une sous-estimation de sa concentration.

II.6. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les observations MET ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de l'université de Marseille, à l'aide d'un microscope de type FEI Tecnaï G2 équipé d'un filament LaB6 et d'un détecteur *X-Max Oxford Silicon Drift*. La tension d'accélération du faisceau est de 200 kV et le diamètre de la sonde est de l'ordre de 2 – 3 nm. Concernant la préparation des échantillons analysés, le verre est finement broyé dans un mortier en agate pendant dix minutes. La poudre de verre est ensuite mise en suspension dans un solvant (éthanol), puis le surnageant est prélevé et enfin déposé sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone.

II.7. ALTÉRATION DES VERRES

II.7.1. Protocoles expérimentaux

Les verres peralumineux ont été altérés en condition statique, à 90°C, dans des réacteurs savillex inertes vis-à-vis du système étudié. Dans le but de s'assurer de l'étanchéité du réacteur, et de minimiser l'évaporation de la solution, l'expérience a été réalisée dans un réacteur à double paroi : le savillex est placé dans un second savillex, plus grand et contenant quelques millilitres d'eau, afin d'obtenir une saturation en humidité. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure 3.

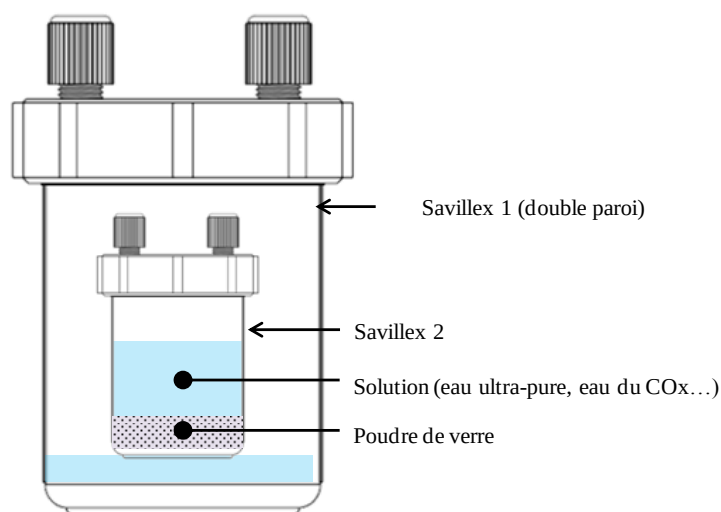


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour l'altération des verres.

A chaque échéance, le savillex est retiré de l'étuve, une mesure du pH est réalisée à 90°C et un prélèvement de 2 mL de solution est effectué. La solution prélevée est ensuite centrifugée dans une cellule d'ultrafiltration de seuil de coupure de 10 000 Dalton. Lorsque ces solutions sont analysées par ICP-AES, elles sont acidifiées avec un ajout de 2 mL d'acide HNO₃ (1N). Les solutions acidifiées sont ensuite conservées dans un réfrigérateur avant d'être analysées par ICP-AES.

Conditions expérimentales pour les vitesses initiales de dissolution :

Dans le but de déterminer les vitesses initiales de dissolution, la poudre de verre a été altérée en mode statique, en eau ultra-pure à 90°C. La granulométrie de la poudre de verre est de 20 – 40 μm , caractérisée par des surfaces spécifiques comprises entre 1230 et 1600 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Afin d'éviter la formation d'une couche passivante qui aurait pour effet de diminuer la vitesse de dissolution, le rapport surface du verre sur volume de solution (S/V) a préalablement été fixé à 0,25 cm^{-1} (garantissant, le temps de l'expérience, une concentration en silicium toujours inférieure à 1 mg/L).

Conditions expérimentales pour les vitesses résiduelles de dissolution :

- **En eau ultra-pure :** la poudre de verre a été altérée à 90°C avec un pH libre. La granulométrie de la poudre de verre est de 20 – 40 µm et les surfaces spécifiques sont comprises entre 1230 et 1600 cm².g⁻¹. Le rapport entre la surface du verre et le volume de la solution altérante a été fixé à 200 cm⁻¹ afin de pouvoir observer le régime résiduel sur des temps relativement courts.
- **En eau du COx (Callovo-Oxfordien) :** la poudre de verre a été altérée à 90°C, en mode statique, avec un rapport S/V fixé à 3 cm⁻¹ (granulométrie de la poudre 63 -125 µm et surface spécifique égale à 480 cm².g⁻¹).
- **En solution à pH basique (9,5 ; 10,5 ; 11,3 et 11,5) :** la poudre de verre a été altérée à 90°C, en mode statique et avec un rapport S/V fixé à 40cm⁻¹ (granulométrie de la poudre de verre 63 -125 µm). Le pH des solutions a été ajusté par des ajouts de NaOH.

II.7.2. Analyses des prélèvements de solution

a) ANALYSES ICP-AES

L'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) est une méthode d'analyse multi-élémentaire. Le principe de cette méthode est d'ioniser l'échantillon au contact d'un plasma d'argon et de mesurer les intensités de chaque longueur d'onde émise par le plasma à l'aide de photomultiplicateurs disposés en arc de cercle. Les longueurs d'onde émises étant propres à chaque élément, il est possible de quantifier la concentration de chaque élément présent en solution. La précision des mesures est estimée à 5%, et à 10 % dès lors que les concentrations en solution sont proches de la limite de détection (quelques ppm).

b) SPECTROPHOTOMÉTRIE

Les concentrations en silicium en solution déterminées pour mesurer les vitesses initiales d'altération ont été dosées par spectrophotométrie (spectrophotomètre Cary 50 Scan UV-Vis). Cette technique est basée sur le dosage d'un complexe coloré, formé entre un réactif spécifique et l'élément à doser. La loi de Beer-Lambert, permet en se plaçant à une longueur d'onde adaptée (665 nm dans notre cas pour le silicium), de déterminer la concentration de l'élément présent en solution (Equation 2).

$$A = \varepsilon * l * C \quad \text{Equation 2}$$

Avec A : l'absorbance ; ε : le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) ; l : la longueur de la cuve (cm) et C la concentration de l'élément à doser (mol.L⁻¹).

Un étalonnage est effectué pour chaque analyse. La gamme de mesure est de 0,05 à 5,0 mg.L⁻¹, et les incertitudes associées à cette technique sont estimées à 5%.

II.7.3. Expressions pour quantifier l'altération du verre

L'altération du verre est déterminée en mesurant la quantité d'éléments constitutifs du verre passée en solution. L'équation 3 permet de calculer le pourcentage de verre altéré en prenant en compte les variations de volume dues aux ajouts/prélèvements de solution et à l'évaporation. Cette expression n'a de sens physique que si l'élément choisi pour suivre l'altération du verre n'est pas retenu dans le gel et les phases secondaires. Le bore est usuellement choisi pour suivre l'altération des verres, il est dit « traceur de l'altération ».

$$\%VA = \frac{c_i(t) * V(t) + \sum_{j=1}^{t-1} c_i(j) * V_{PE}(j)}{m * x_i} \quad \text{Equation 3}$$

Avec %VA : le pourcentage de verre altéré ; $c_i(t)$: la concentration de l'élément i à l'instant t (en g/L) ; $V(t)$: le volume de solution (en L) ; $V_{PE}(j)$: volume prélevé à l'instant j (en L) ; m : la masse de poudre de verre (en g) et x_i : la fraction massique de l'élément i dans le verre.

L'équation 4 permet aussi de déterminer l'épaisseur équivalente d'altération (Ee_i) (en m), en faisant l'hypothèse que les grains de verre altérés sont sphériques (Equation 4), et les pertes de masse normalisées à la surface du verre PMN_i (en g/m²) (Equation 5).

$$Ee_i = (1 - (1 - \%VA)^{1/3}) * R_0 \quad \text{Equation 4}$$

$$PMN_i = Ee_i * \rho \quad \text{Equation 5}$$

Avec R_0 : le rayon initial d'un grain (en m) (Equation 6).

$$R_0 = \frac{3}{\rho * S_{spé}} \quad \text{Equation 6}$$

Avec ρ : la masse volumique du verre (en kg.m⁻³) et $S_{spé}$: la surface spécifique du verre (en m².g⁻¹)

La vitesse de dissolution v (en g/m²/j) est donnée par l'équation 7.

$$v = \frac{d}{dt} PMN_i \quad \text{Equation 7}$$

II.8. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Les spectres RMN ont été acquis au Laboratoire « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation » du CNRS à Orléans (CEMHTI). Les spectres RMN MAS des noyaux ²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na et ¹¹B ont été acquis suivant la séquence impulsionnelle présentée à la Figure 4.

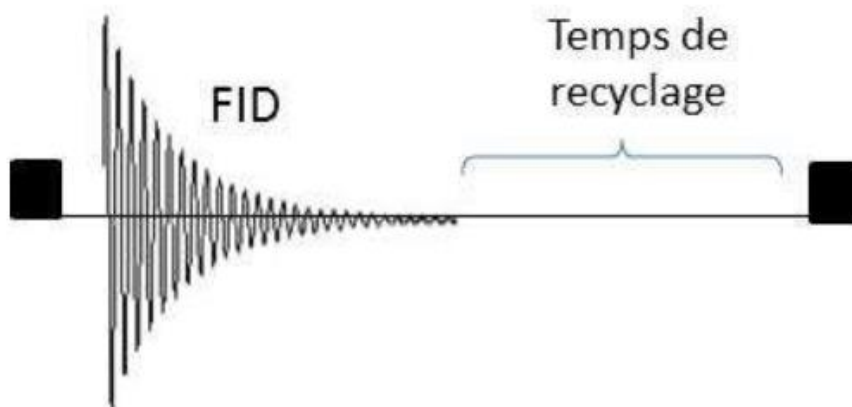


Figure 4 : Séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres RMN MAS. FID : Free Induction Decay.

- Les spectres RMN ^{29}Si MAS ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance de 9,4 T. La vitesse du rotor a été fixée à 10 kHz et un temps de recyclage de 900 secondes a été choisi pour s'assurer de la relaxation complète ou quasi complète de l'aimantation avant de répéter la séquence.
- Les spectres RMN ^{27}Al MAS ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance à haut champ (17,6 T) afin de minimiser l'effet d'élargissement de l'interaction quadripolaire. La vitesse du rotor a été fixée à 30 kHz pour une impulsion brève de $\pi/12$ afin d'obtenir des signaux quantitatifs, un temps de recyclage de 0,5 secondes et un champ rf fixé à 80 kHz.
- Les spectres ^{27}Al MQMAS ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance 17,6 T avec une sonde Bruker 2,5 mm et une vitesse de rotation de 30 kHz. Une séquence d'écho shifté a été utilisée. Après optimisation, les durées d'impulsions ont été fixées à $p_1 = 5,25 \mu\text{s}$, $p_2 = 1,5 \mu\text{s}$ pour un temps de recyclage de 1 seconde et un champ rf de 150 kHz.
- Les spectres RMN ^{11}B MAS ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance de 17,6 T. La vitesse du rotor a été fixée à 30 kHz, le temps de recyclage à 3 secondes après une impulsion $\pi/12$.
- Les spectres RMN ^{23}Na ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance à haut champ (17,6 T). La vitesse du rotor a été fixée à 30 kHz pour une impulsion de $\pi/12$.

Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport au TMS dans le cas du noyau ^{29}Si (référence à 0 ppm), à une solution liquide de B_2O_3 (1M) pour le noyau ^{11}B (référence à 19,6 ppm dans ce cas), une solution de NaCl molaire pour le noyau ^{23}Na et par rapport à une solution liquide de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M) dans le cas du noyau ^{27}Al (référence à 0 ppm dans ces deux derniers cas).

L'ensemble des spectres a été simulé à l'aide du logiciel dmfit². Par ailleurs, les paramètres d'acquisition présentés ci-dessus permettent de réaliser une étude quantitative des proportions des différentes entités borates (BO_3 et BO_4) et aluminates (AlO_4 , AlO_5 et AlO_6).

III. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 H. Scholze and J.L. Dû, *Le Verre: nature, structure et propriétés*. (1969).
- 2 D. Massiot et al., *Magn. Reson.Chem.* **40** (2002).

Annexe 3 : Données expérimentales

I. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES SIMPLIFIÉS DU PLAN D'EXPÉRIENCES

I.1. LES VERRES COULÉS SUR PLAQUE

Les caractérisations microstructurales des quinze verres du plan d'expériences et des six de validation coulés sur plaque sont présentées à la Figure 1 pour les observations macroscopiques, Figure 2 pour les diffractogrammes DRX, Figure 3 pour les observations MEB et à la Figure 4 pour les observations MET.

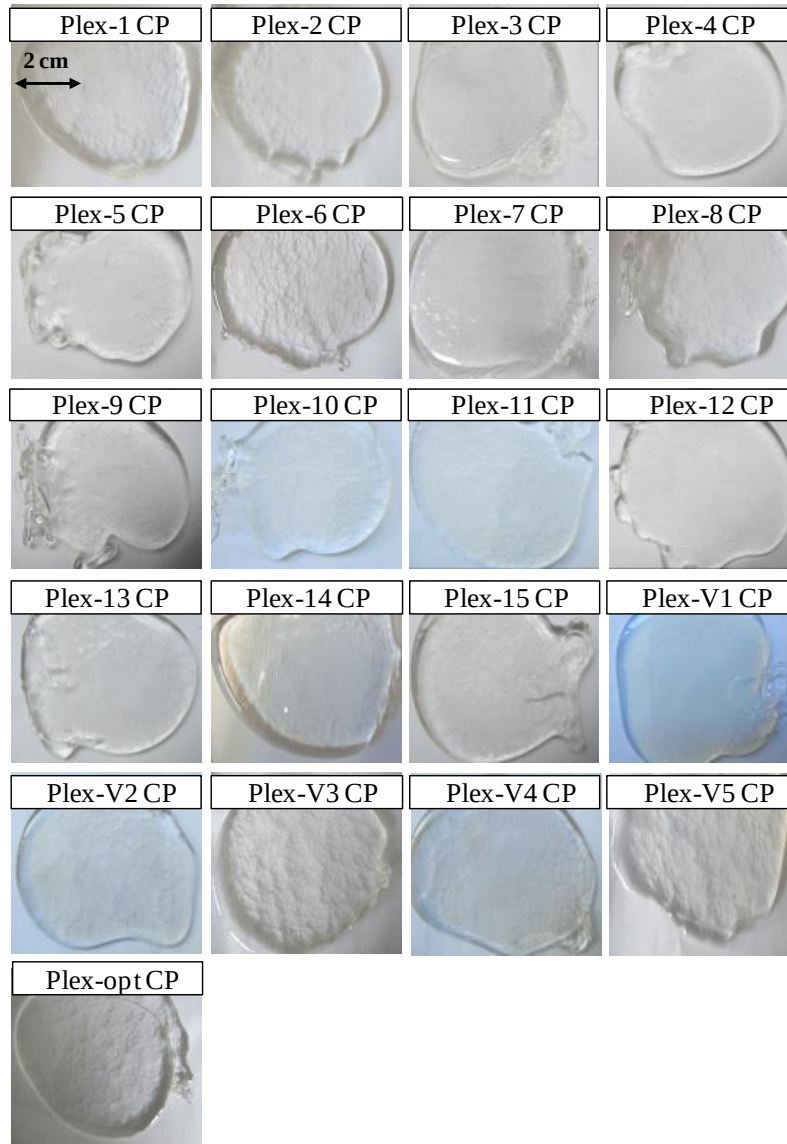


Figure 1 : Observations macroscopiques des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation coulés sur plaque.

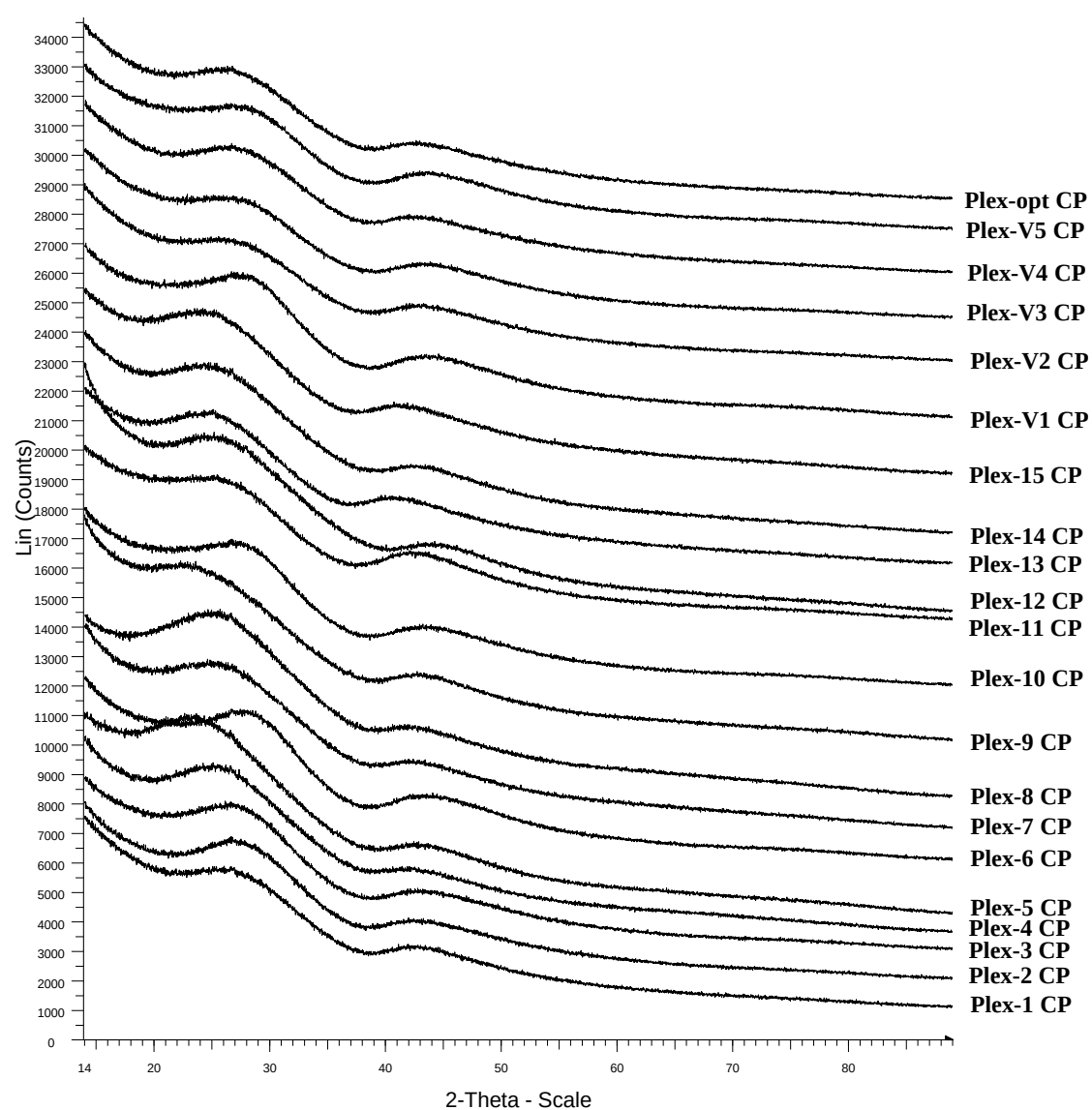


Figure 2 : Diffractogrammes des rayons X des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation coulés sur plaque.

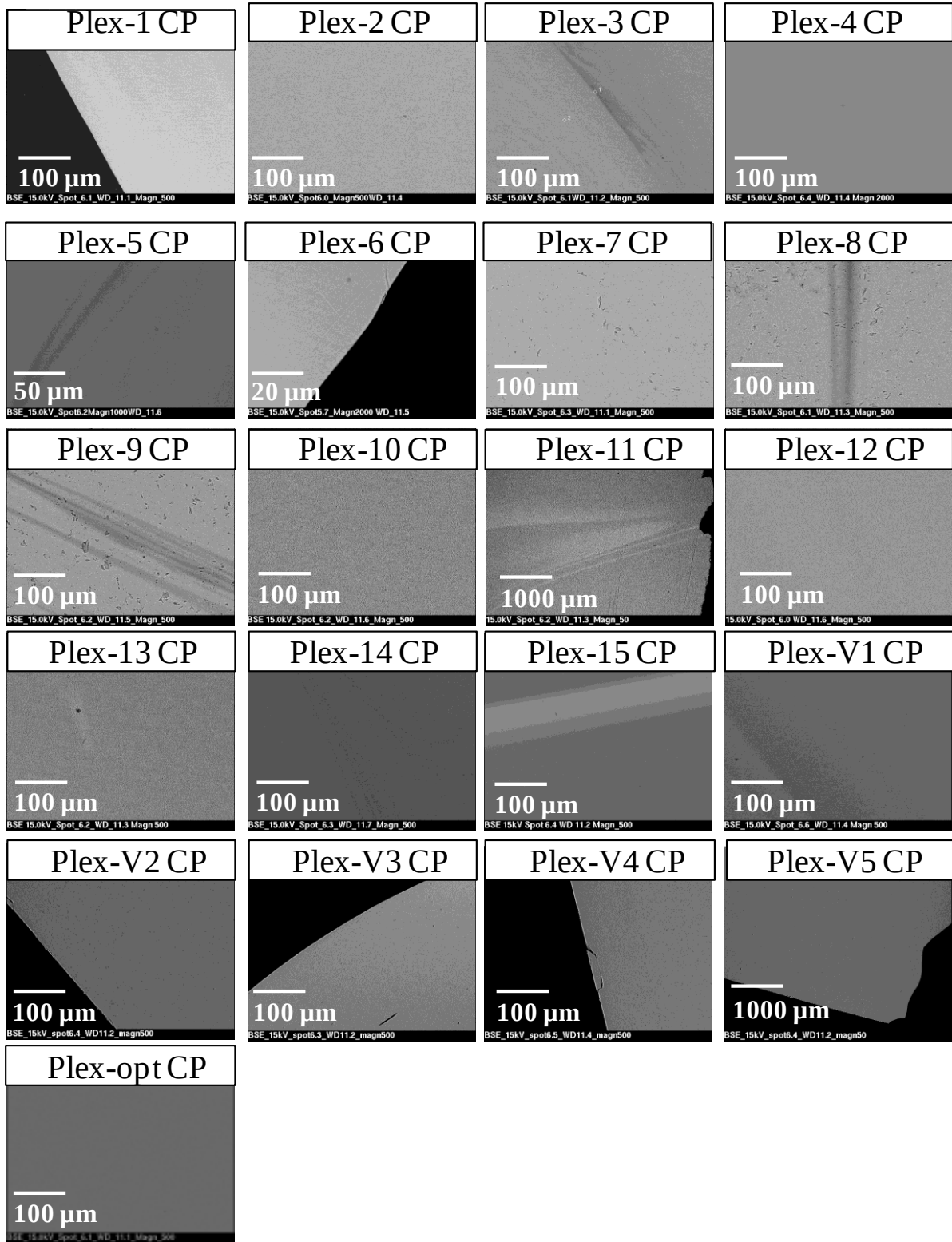


Figure 3 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation.

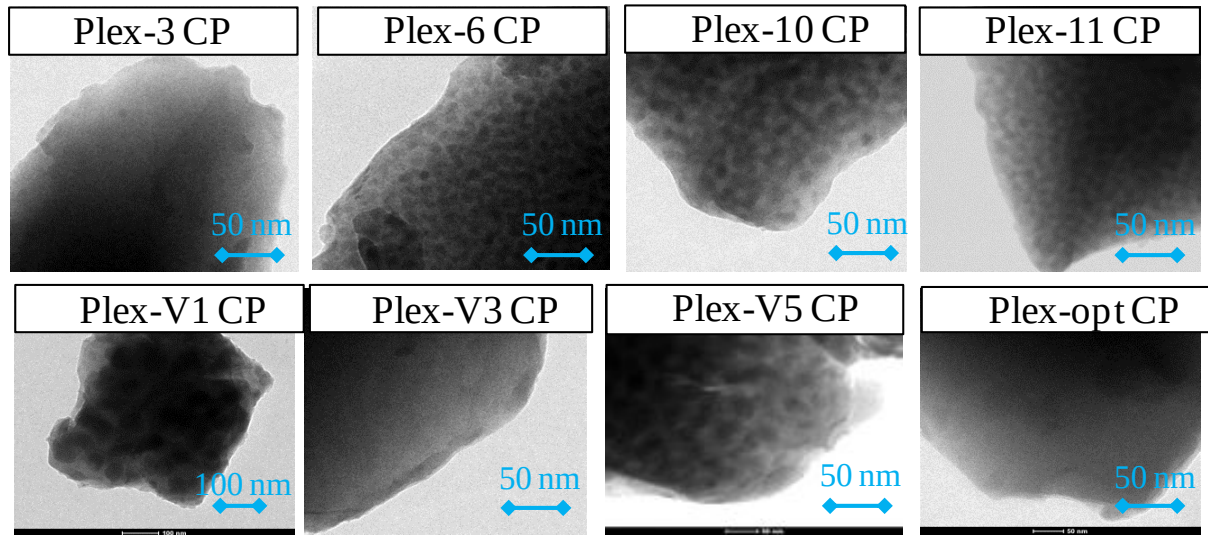


Figure 4 : Observations MET des verres du plan d'expériences et des verres de validation.

Remarque : Les verres homogènes (à l'échelle du MET) après un refroidissement lent en température (1°C/min) sont considérés comme homogènes après trempe.

I.1. LES VERRES COULÉS REFROIDIS À 1 °C/MIN

Les caractérisations microstructurales des quinze verres du plan d'expériences et des six de validation refroidis à 1°C/min sont présentées à la Figure 5 pour les observations macroscopiques, Figure 6 pour les diffractogrammes DRX, Figure 7 pour les observations MEB et à la Figure 8 pour les observations MET.



Figure 5 : Observations macroscopiques des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation refroidis à 1°C/min.

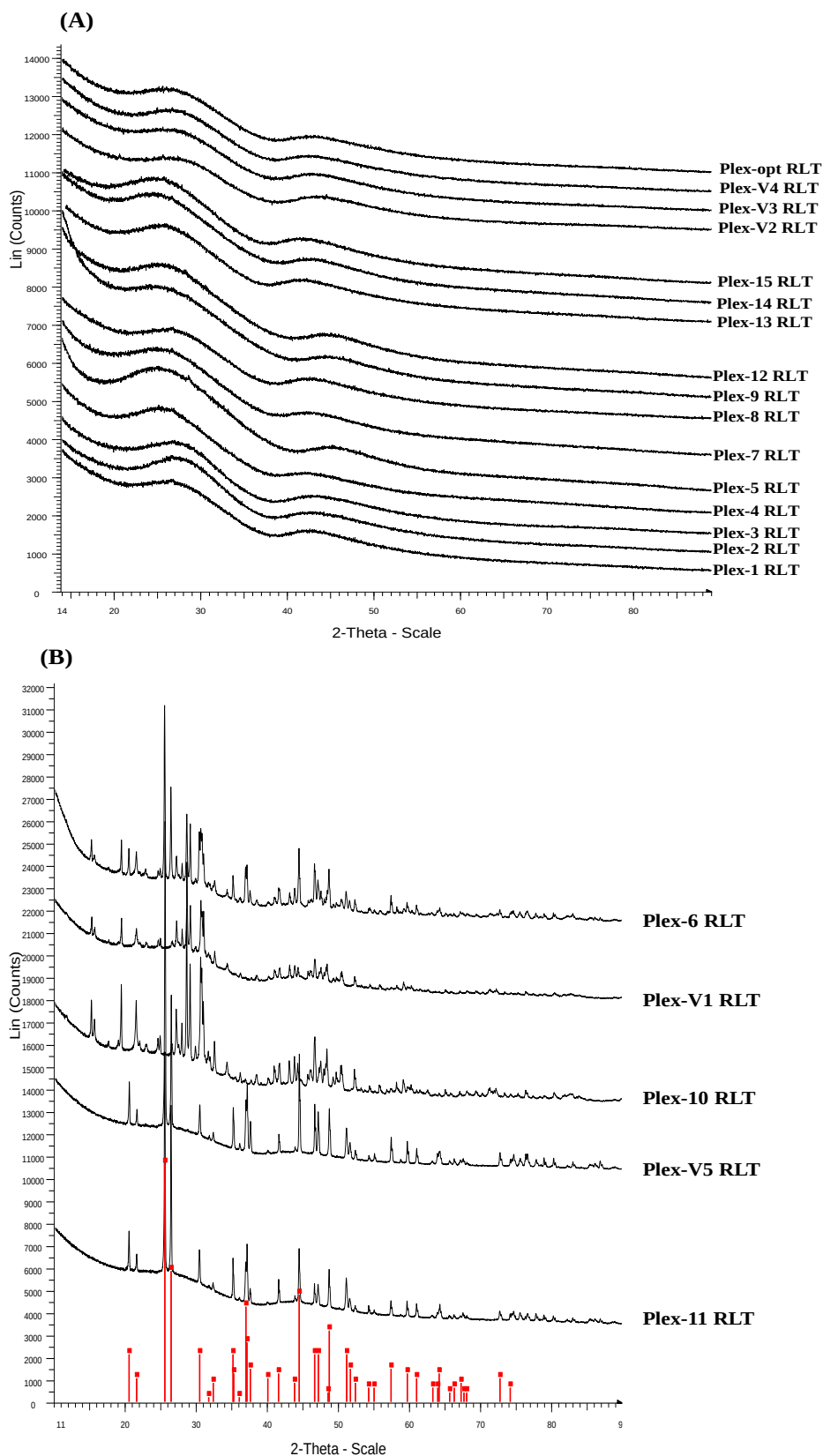


Figure 6 : Diffractogrammes DRX des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation refroidis à 1°C/min. (A) : verres amorphes ; (B) : verres cristallisés. Les pics identifiés en rouge correspondent à la phase LaBO_3 (JCPDS 12-0762).

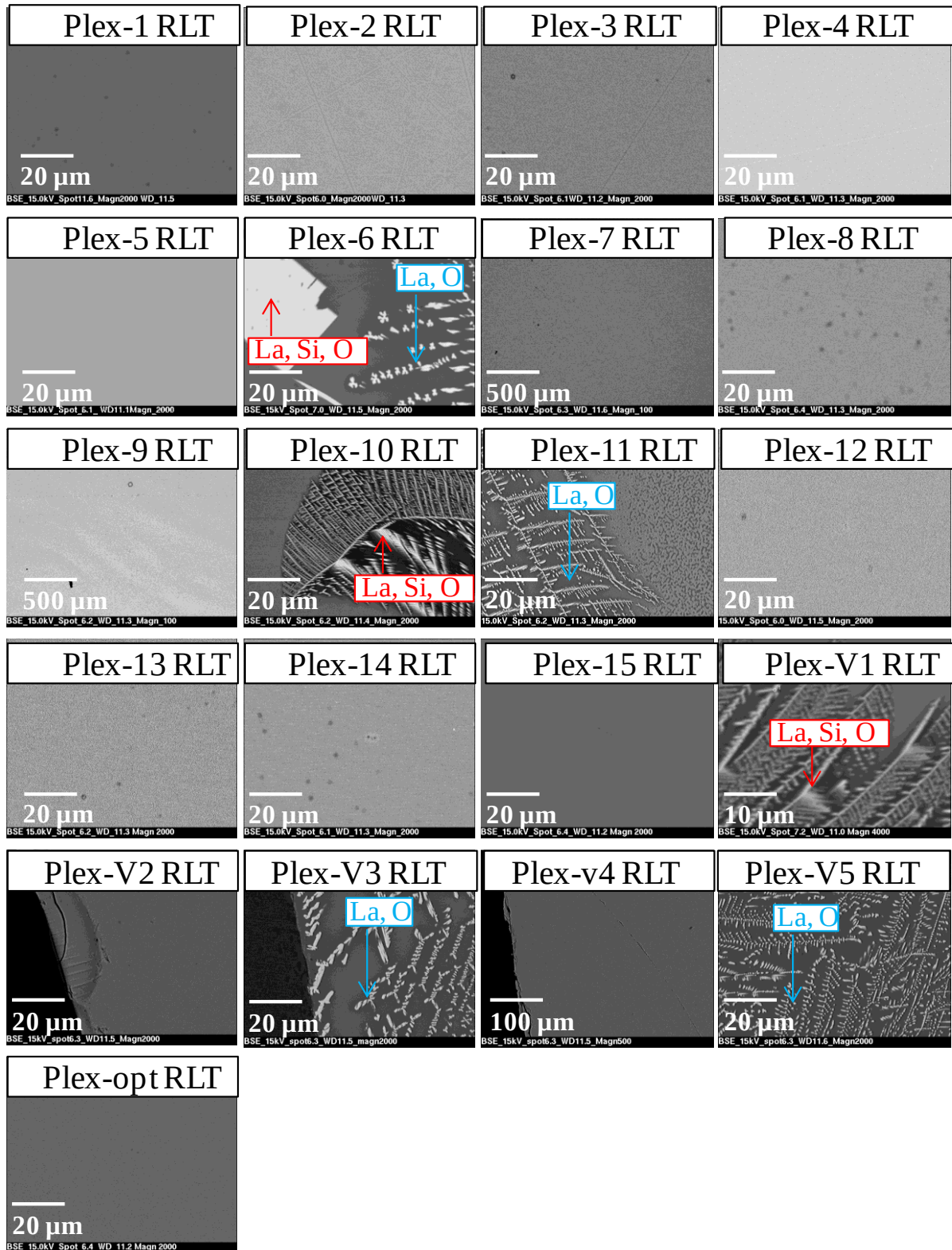


Figure 7 : Observations MEB (en électrons rétrodiffusés) des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation refroidis à 1°C/min.

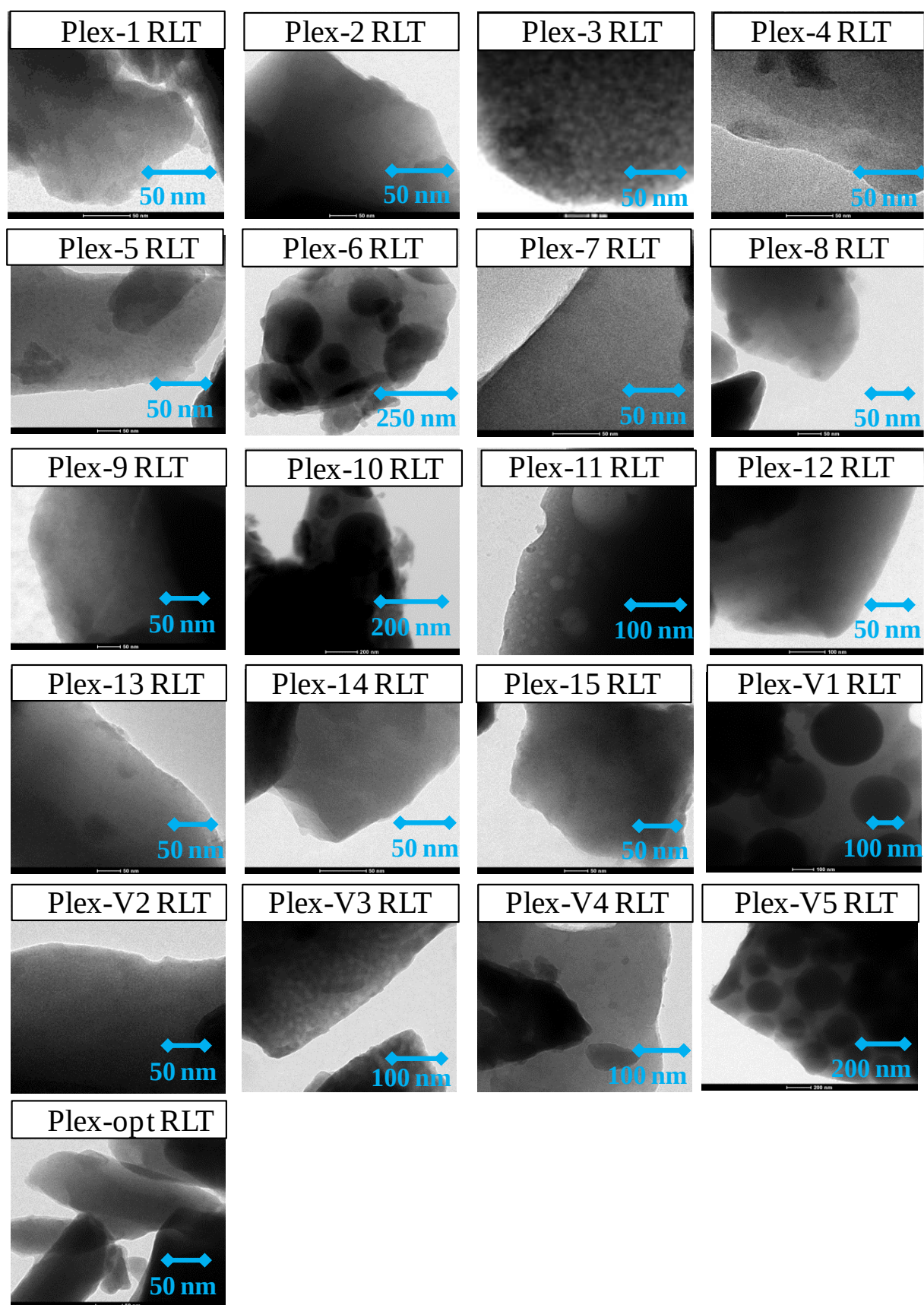


Figure 8 : Observations MET des quinze verres du plan d'expériences et des six verres de validation refroidis à 1°C/min.

II. DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME

II.1. ALTÉRATION EN EAU PURE

Plex-2C-22,5 – Eau pure

Conditions expérimentales

Masse initiale de poudre	16,327 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1225 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	3,291

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						
	Si	B	Na	Al	Ca	Li	Mo
1	9,3	5,8	8,8	6,3	4,6	1,0	3,4
3	4,9	6,5	10,4	6,6	4,7	1,2	3,6
7	6,4	7,0	10,7	6,3	3,4	1,4	3,8
11	6,6	7,2	11,0	6,2	4,3	1,5	3,5
29	6,8	7,6	11,8	6,3	4,4	1,8	3,7
57	7,3	8,0	12,4	6,9	4,8	2,0	3,7
93	7,4	8,6	13,0	6,5	5,9	2,2	3,2
130	7,7	9,3	14,0	7,5	3,3	2,4	3,9

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)							pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Li	Mo		
1	1,3	3,0	6,6	0,9	2,6	5,2	2,3	8,39	0,3
3	0,7	3,3	7,9	0,9	2,7	6,4	2,4	8,45	0,3
7	0,9	3,6	8,1	0,9	2,0	7,0	2,5	8,48	0,3
11	0,9	3,7	8,3	0,8	2,5	7,5	2,3	8,51	0,3
29	1,0	3,9	8,9	0,9	2,5	8,9	2,4	8,46	0,4
57	1,0	4,1	9,3	0,9	2,7	10,2	2,5	8,36	0,4
93	1,0	4,4	9,7	0,9	3,3	11,0	2,2	8,27	0,4
130	1,1	4,7	10,4	1,0	2,0	12,0	2,6	8,29	0,4

Plex-optC-22,5 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	16,195 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1235 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	3,127

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						Mo
	Si	B	Na	Al	Ca	Li	
1	7,9	6,3	4,4	3,3	2,5	0,7	2,2
3	3,9	7,7	5,4	2,6	2,2	1,1	2,9
7	4,7	8,5	5,9	3,5	2,6	1,2	2,5
11	5,4	9,0	6,6	4,0	3,5	1,4	3,2
29	6,0	10,0	7,2	4,0	2,1	1,7	2,8
57	6,6	11,0	7,7	3,9	2,4	2,0	2,3
93	7,0	11,1	8,4	3,4	4,7	2,2	2,6
130	8,6	13,3	9,7	5,1	1,9	2,7	2,9

Durée	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)							pH	% VA
(J)	Si	B	Na	Al	Ca	Li	Mo		(Na)
1	1,0	2,4	4,4	0,5	3,1	4,8	1,5	8,03	0,2
3	0,5	2,9	5,4	0,4	2,7	6,8	2,1	8,05	0,2
7	0,6	3,2	5,9	0,6	3,1	7,8	1,8	8,10	0,2
11	0,7	3,4	6,6	0,6	4,2	8,9	2,3	8,07	0,3
29	0,8	3,8	7,2	0,6	2,7	10,5	2,0	8,08	0,3
57	0,9	4,1	7,6	0,6	2,9	12,3	1,6	8,05	0,3
93	0,9	4,2	8,3	0,6	5,5	13,4	1,9	7,98	0,3
130	1,1	4,9	9,4	0,8	2,5	16,7	2,1	7,98	0,4

Plex-12C-22,5 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	12,500 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1600 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	2,734

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						
	Si	B	Na	Al	Ca	Li	Mo
1	12,5	43,6	14,5	3,5	2,9	2,8	2,9
3	9,7	68,9	22,3	2,9	3,2	4,8	5,4
7	11,0	101,2	30,2	4,9	2,9	6,9	6,1
11	12,0	128,1	35,9	5,8	3,3	8,7	6,9
29	13,9	200,3	53,2	8,2	5,3	13,8	8,2
57	15,7	279,6	65,2	11,8	3,2	19,2	8,7
93	16,4	358,3	76,1	8,3	5,3	21,6	9,1
130	16,7	393,0	83,4	9,6	0,6	26,6	8,6

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)							pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Li	Mo		
1	1,7	11,0	8,9	0,7	16,0	11,9	2,3	8,18	0,4
3	1,4	17,4	13,7	0,6	17,4	20,0	4,3	8,23	0,6
7	1,5	25,3	18,4	1,0	16,2	28,8	4,9	8,27	0,8
11	1,7	31,9	21,8	1,1	18,3	35,9	5,5	8,32	1,0
29	1,9	49,2	31,9	1,6	28,6	56,3	6,4	8,33	1,4
57	2,1	68,1	38,8	2,3	17,9	78,0	6,8	8,32	1,7
93	2,2	86,9	45,1	1,6	28,3	87,4	7,2	8,25	2,0
130	2,3	94,8	49,1	1,9	5,2	106,6	6,8	8,35	2,1

B20C-22,5-TR16,4 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	13,890 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1444 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)					
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo
1	6,1	9,7	10,6	2,1	1,2	3,2
3	8,5	14,0	14,3	4,1	0,8	4,2
7	9,9	18,7	18,0	5,0	0,7	5,4
14	10,7	23,4	20,2	5,5	0,7	4,8
56	15,3	35,0	32,1	6,0	0,8	9,6
91	17,9	39,0	35,3	6,5	6,6	9,5
128	21,9	42,3	37,9	6,1	1,1	10,8
210	28,5	45,1	41,7	8,9	1,1	11,6
266	29,1	47,3	41,7	6,4	1,1	10,9
400	39,7	54,4	49,2	6,3	1,2	11,7
556	49,5	59,0	52,6	5,5	2,5	12,8
650	56,0	61,5	55,5	5,4	2,5	14,1
738	67,6	60,3	60,3	5,1	3,4	15,5
826	74,6	62,6	62,0	4,4	3,1	16,2
912	62,4	68,1	50,5	4,5	2,1	17,8
1017	82,5	72,2	62,7	4,8	2,6	20,6
1094	76,5	71,9	59,5	3,7	2,4	19,4

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)						pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo		
1	0,7	3,7	6,3	0,4	1,2	3,2	8,19	0,3
3	1,0	5,3	8,3	0,8	0,9	4,3	8,2	0,3
7	1,2	7,0	10,5	0,9	0,8	5,5	8,23	0,4
14	1,2	8,7	11,7	1,0	0,7	4,8	8,27	0,5
56	1,8	12,9	18,2	1,1	0,8	9,4	8,39	0,7
91	2,0	14,3	19,9	1,2	6,2	9,2	8,30	0,8
128	2,5	15,3	21,2	1,1	1,1	10,4	8,32	0,9
210	3,2	16,3	23,2	1,6	1,2	11,1	8,35	0,9
266	3,2	17,1	23,2	1,2	1,1	10,5	8,30	0,9
400	4,3	19,4	27,0	1,2	1,2	11,2	8,75	1,1
556	5,3	20,8	28,6	1,0	2,3	12,1	8,33	1,1
650	5,9	21,6	30,0	1,0	2,3	13,2	8,34	1,2
738	7,0	21,3	32,4	1,0	3,0	14,4	8,42	1,3
826	7,7	21,9	33,0	0,9	2,8	14,9	8,37	1,3
912	6,6	23,6	27,9	0,9	2,1	16,2	8,37	1,1
1017	8,3	24,7	33,2	0,9	2,4	18,3	8,34	1,3
1094	7,8	24,6	31,8	0,8	2,3	17,3	8,38	1,3

B20C-22,5-TR10,6 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	13,070 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1530 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)					
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo
1	6,2	10,8	11,0	1,9	1,0	3,2
3	8,2	13,7	13,5	4,0	1,2	3,5
7	8,1	15,0	14,9	3,2	0,7	3,1
14	8,7	16,8	15,6	3,4	0,6	2,3
56	12,5	21,8	21,7	4,4	0,6	4,7
91	14,1	23,6	22,6	5,4	0,6	3,6
128	18,2	26,6	25,3	5,5	0,9	4,8
210	21,0	27,9	25,3	5,9	0,7	3,9
266	24,7	29,1	26,3	7,1	0,8	3,7
400	42,5	36,6	35,5	9,0	1,2	5,1
556	57,2	46,0	43,1	8,8	1,2	5,9
650	64,2	47,6	43,9	6,9	1,2	5,5
738	80,3	46,3	49,2	6,1	3,8	6,4
826	79,7	47,8	49,8	5,6	3,3	7,1
912	80,7	55,7	48,5	7,5	1,5	7,7
1017	85,6	54,4	51,8	9,4	4,5	9,1
1094	79,1	54,4	44,5	3,6	1,3	8,1

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)						pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo		
1	0,7	3,8	6,0	0,3	0,9	3,2	8,15	0,3
3	0,9	4,8	7,3	0,7	1,1	3,5	8,30	0,3
7	0,9	5,3	8,1	0,5	0,7	3,2	8,12	0,3
14	1,0	5,9	8,4	0,6	0,6	2,4	8,14	0,4
56	1,3	7,5	11,5	0,8	0,6	4,6	8,20	0,5
91	1,5	8,1	11,9	0,9	0,5	3,6	8,20	0,5
128	1,9	8,7	12,8	0,9	0,8	4,6	8,20	0,5
210	2,1	9,2	12,8	0,9	0,7	3,8	8,28	0,5
266	2,5	9,5	13,3	1,1	0,7	3,6	8,35	0,6
400	3,6	10,5	15,6	1,2	0,9	4,3	8,55	0,7
556	4,1	10,9	15,8	1,0	0,8	4,1	8,16	0,7
650	4,5	11,3	16,0	0,9	0,8	3,9	8,19	0,7
738	5,5	11,0	17,7	0,8	2,2	4,4	8,25	0,8
826	5,4	11,2	17,8	0,7	1,9	4,8	8,17	0,8
912	5,5	12,7	17,4	0,9	1,0	5,1	8,16	0,7
1017	5,8	12,5	18,3	1,1	2,5	5,9	8,25	0,8
1094	5,4	12,5	16,3	0,6	1,0	5,4	8,21	0,7

B14C-22,5-TR16,4 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	15,040 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1330 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)					
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo
1	6,3	6,2	10,4	2,3	1,3	2,8
3	9,3	7,7	13,4	5,3	1,7	3,4
7	9,5	8,7	15,5	4,8	1,2	3,7
14	9,9	9,5	16,5	5,2	0,9	3,3
56	13,1	11,8	23,0	6,2	1,0	4,6
91	14,6	12,6	24,1	6,6	0,8	3,8
128	19,6	13,2	27,3	6,0	1,3	5,0
210	21,1	13,6	26,8	6,6	0,9	4,1
266	24,8	14,0	29,2	7,3	1,0	4,8
400	33,5	14,9	35,4	5,8	1,4	4,9
556	42,5	15,7	36,2	4,8	1,3	4,5
650	49,6	17,0	40,3	5,7	2,0	5,9
738	59,8	16,0	42,6	4,9	4,3	6,3
826	63,2	16,7	44,4	4,3	3,6	6,6
912	54,6	21,4	37,9	3,6	2,9	6,2
1017	56,8	22,5	36,6	4,4	3,4	7,8
1094	63,6	22,7	43,6	4,4	5,9	9,1

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)						pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo		
1	0,7	3,3	6,1	0,4	1,3	2,9	8,3	0,2
3	1,0	4,1	7,8	1,0	1,7	3,4	8,29	0,3
7	1,0	4,6	8,9	0,9	1,2	3,7	8,31	0,3
14	1,0	5,0	9,5	1,0	0,9	3,3	8,36	0,4
56	1,4	6,1	13,1	1,1	1,0	4,6	8,50	0,5
91	1,5	6,5	13,7	1,2	0,9	3,9	8,40	0,5
128	2,0	6,8	15,3	1,1	1,3	5,0	8,45	0,6
210	2,1	7,0	15,1	1,2	0,9	4,1	8,47	0,6
266	2,5	7,2	16,3	1,3	1,0	4,7	8,62	0,6
400	3,3	7,6	19,5	1,1	1,3	4,8	8,82	0,7
556	4,1	8,0	19,9	0,9	1,3	4,4	8,45	0,7
650	4,7	8,5	21,8	1,1	1,9	5,7	8,48	0,8
738	5,6	8,1	22,9	0,9	3,7	6,0	8,60	0,8
826	5,8	8,4	23,7	0,8	3,2	6,2	8,50	0,9
912	5,1	10,3	20,7	0,7	2,6	5,9	8,50	0,8
1017	5,3	10,8	20,2	0,8	3,0	7,2	8,53	0,8
1094	5,9	10,8	23,3	0,9	4,9	8,2	8,52	0,9

B14C-22,5-TR10,6 – Eau pure**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	13,890 g
Solution	Eau ultra-pure
Volume	100 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	1444 cm ² /g
Granulométrie	20 - 40 µm
S/V	200 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)					
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo
1	8,2	8,4	10,5	4,1	1,7	2,9
3	9,4	9,7	12,7	4,8	1,3	3,2
7	9,8	10,7	14,3	4,7	1,1	3,4
14	10,7	11,7	16,0	4,6	1,1	3,5
56	11,8	14,2	21,3	3,0	0,7	4,1
91	14,9	14,9	22,6	5,8	0,9	4,0
128	22,3	16,8	24,7	6,6	1,2	5,0
210	25,9	17,3	25,3	6,0	1,0	4,5
266	32,1	17,8	27,2	7,0	1,4	5,2
400	45,0	18,9	33,8	6,2	2,7	6,1
556	58,9	22,0	38,3	5,0	1,9	6,1
650	66,1	23,0	39,7	4,1	1,7	7,1
738	80,7	22,3	42,8	3,8	5,4	7,8
826	83,6	22,7	43,4	3,4	4,4	8,1
912	76,2	28,1	44,1	3,9	3,1	9,3
1017	81,8	30,1	46,4	3,7	3,9	10,1
1094	74,3	30,7	42,7	3,3	10,1	10,4

Durée (J)	Epaisseurs équivalentes d'altération (nm)						pH	% VA (Na)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo		
1	0,8	4,1	5,6	0,7	1,5	3,0	8,29	0,2
3	0,9	4,7	6,8	0,8	1,2	3,2	8,22	0,3
7	1,0	5,2	7,7	0,8	1,1	3,5	8,30	0,3
14	1,0	5,7	8,5	0,8	1,0	3,5	8,30	0,3
56	1,1	6,8	11,2	0,5	0,7	4,2	8,30	0,5
91	1,4	7,2	11,8	1,0	0,9	4,0	8,30	0,5
128	2,1	8,0	12,8	1,1	1,1	4,9	8,37	0,5
210	2,4	8,3	13,2	1,0	0,9	4,5	8,30	0,5
266	2,9	8,5	14,1	1,2	1,2	5,1	8,70	0,6
400	4,0	8,8	17,0	1,0	2,3	5,8	8,59	0,7
556	4,8	9,5	17,9	0,8	1,6	5,5	8,30	0,7
650	5,4	9,9	18,5	0,7	1,4	6,3	8,28	0,7
738	6,4	9,6	19,7	0,7	4,0	6,8	8,41	0,8
826	6,6	9,8	20,0	0,6	3,3	7,0	8,36	0,8
912	6,1	11,6	20,2	0,7	2,4	7,9	8,29	0,8
1017	6,5	12,3	21,1	0,6	3,0	8,5	8,32	0,8
1094	6,0	12,5	19,7	0,6	6,8	8,7	8,31	0,8

II.2. ALTÉRATION EN EAU DU COx**B20C-22,5-TR16,4 – Eau du COx****Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	0,9772 g
Solution	Eau du COx
Volume	150 cm ³
Température	90°C
Surface spécifique BET	480 cm ² /g
Granulométrie	63 - 125 µm
S/V	3 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						pH	% VA (B)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mg		
0	34,3	0,0	927,0	0,0	346,3	53,6	-	0,0
1	33,8	1,3	884,6	0,8	327,7	56,7	7,1	0,5
3	32,9	1,2	843,3	0,9	315,2	54,4	7,3	0,4
7	26,8	0,4	857,8	0,3	316,9	55,1	7,4	0,1
14	27,3	0,5	878,5	0,3	311,0	56,3	7,7	0,2
28	27,3	0,8	866,4	0,6	208,6	55,6	7,8	0,3
58	25,0	7,3	911,7	0,0	314,8	53,5	7,8	2,3
91	22,2	2,5	903,3	0,4	333,1	47,4	7,8	0,8
128	20,4	5,7	890,8	0,4	0,0	40,9	7,8	1,8
211	17,5	14,8	974,1	1,4	425,4	45,2	7,7	3,5
308	15,3	22,0	934,1	0,9	431,1	35,0	7,6	5,2
395	14,8	27,9	972,3	1,1	447,1	25,1	7,7	6,8
486	15,6	31,5	960,9	1,4	478,7	19,5	7,6	7,8

II.3. ALTÉRATION EN SOLUTION À pH ÉLEVÉ**B20C-22,5-TR16,4 (pH 11,5)****Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	8,2468 g
Solution	pH 11,5 (libre)
Volume	100 cm ⁻³
Température	90°C
Surface spécifique BET	480 cm ² /g
Granulométrie	63 - 125 µm
S/V	40 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						pH	% VA (B)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo		
1	325,7	166,3	11833,7	193,6	0,0	0,0	11,5	4,3
2	451,8	246,4	11433,0	280,2	0,7	60,2	11,3	6,4
3	523,7	308,1	11607,3	327,7	1,2	92,6	11,2	7,9
7	538,2	383,4	11360,4	334,0	0,8	103,0	11,3	9,7
10	529,8	436,1	11383,6	329,1	8,0	157,0	11,2	11,0
14	432,8	824,4	10958,8	268,5	0,0	147,9	11,2	20,2
17	319,5	1434,6	9997,7	209,0	0,7	311,5	11,1	34,1
21	188,4	2261,2	9314,9	149,5	1,5	329,3	11,0	52,6
24	119,6	2614,4	8817,3	109,6	2,6	720,1	10,8	60,3
28	69,6	2892,7	8592,6	83,3	2,6	709,1	10,7	66,2
31	54,4	2987,7	8413,7	72,8	4,2	894,4	10,5	68,3
35	44,7	3086,8	8190,3	64,0	7,4	1205,2	10,3	70,2
38	40,2	3148,8	8133,4	60,8	8,7	1462,5	10,2	71,4
45	32,2	3059,2	7924,5	54,6	7,7	2377,1	10,2	69,7
52	20,5	2949,9	7526,0	44,1	8,9	1506,1	10,1	67,4
58	21,2	3108,0	7941,0	45,5	9,7	1423,1	10,0	70,5
66	27,0	3110,3	7829,0	49,6	-	1708,6	9,9	70,0
71	-	3222,9	7410,2	38,0	9,3	1299,9	9,9	72,2
91	-	3275,6	7590,3	46,7	11,5	1311,6	9,9	73,0
128	-	3159,0	7315,6	50,2	10,8	1434,0	9,9	73,0

B20C-22,5-TR16,4 (pH 11,3)**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	8,2472 g
Solution	pH 11,3 (imposé par Na(OH))
Volume	100 cm ⁻³
Température	90°C
Surface spécifique BET	480 cm ² /g
Granulométrie	63 - 125 µm
S/V	40 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						% VA (B)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo	
1	229,7	94,7	4276,9	139,1	0,7	33,2	2,4
2	294,0	130,8	4578,8	186,0	1,0	47,4	3,4
3	311,3	143,8	4888,3	193,5	1,6	52,7	3,7
7	329,0	170,0	4961,5	214,1	1,1	61,4	4,3
10	284,0	180,5	4920,5	193,4	8,7	62,2	4,6
14	338,9	257,9	7145,9	225,2	0,0	87,3	6,5
17	327,8	530,7	7868,0	215,3	0,0	177,3	13,0
21	202,3	1631,2	9194,1	159,1	0,0	428,4	38,9
24	208,9	2531,5	12224,1	167,3	5,3	277,9	62,7
28	137,9	3243,4	12699,2	117,4	0,0	280,7	80,9
31	194,8	3250,2	18350,7	130,3	2,8	141,2	84,1
35	197,2	3074,7	19333,2	126,1	0,0	291,8	81,6
38	213,4	3040,3	21690,1	111,7	0,0	32,9	82,9
42	254,0	2978,8	23654,8	129,2	0,0	316,6	82,8
45	89,5	2707,1	22646,6	74,0	0,0	1045,1	77,6
49	31,3	2727,3	22408,8	37,9	0,0	1025,8	78,6
58	29,8	2681,5	23225,1	36,3	0,0	976,2	77,8
66	9,9	2758,2	22865,4	23,1	75,0	980,7	79,6
95	44,5	2780,5	23695,8	29,7	0,0	1038,7	79,8

B20C-22,5-TR16,4 (pH 10,5)**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	8,2466 g
Solution	pH 10,5 (imposé par Na(OH))
Volume	99 cm ⁻³
Température	90°C
Surface spécifique BET	480 cm ² /g
Granulométrie	63 - 125 µm
S/V	40 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						% VA (B)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo	
1	71,5	27,6	389,4	40,5	0,9	9,7	0,7
3	95,1	40,9	485,5	56,3	0,6	14,3	1,0
7	97,7	45,5	484,3	58,4	1,3	15,7	1,2
14	98,5	50,5	567,1	63,8	-	17,6	1,3
28	113,8	61,1	729,0	74,6	-	21,1	1,5
52	112,2	65,9	753,3	72,8	-	21,2	1,6
91	104,2	72,0	726,3	74,1	-	19,9	1,7
128	95,2	79,4	677,3	69,6	-	21,9	1,9
158	84,5	108,5	685,6	67,9	3,4	30,0	2,5
196	48,4	163,6	-	64,6	2,6	58,8	3,6
211	40,8	226,6	-	67,4	12,7	83,0	4,9
226	31,8	296,0	-	70,1	1,6	112,8	6,3
231	37,2	327,2	-	74,7	1,9	128,8	6,9
238	18,1	397,0	-	62,9	4,6	152,0	8,3
247	21,3	495,1	-	66,0	4,1	189,2	10,1
254	19,6	604,8	-	59,6	5,1	231,2	12,2
261	17,6	667,5	-	53,8	4,3	256,2	13,4
266	19,8	912,8	-	52,7	4,9	353,5	17,8
273	17,5	953,3	-	44,6	7,1	476,7	18,5
280	15,2	1528,6	-	42,2	10,0	638,9	28,5
288	19,6	1761,1	3933,5	33,8	18,3	834,9	32,7
294	14,9	2144,5	4631,1	28,8	20,7	965,4	39,6
299	20,7	2261,0	4242,8	31,3	15,4	1018,6	43,8
309	9,5	2439,7	5208,3	28,4	21,9	1128,1	48,2
318	6,4	2720,9	6604,8	24,6	18,4	1000,8	59,0
326	2,7	2785,4	7019,3	25,6	15,7	816,9	62,5
338	12,1	2846,5	7432,8	27,2	15,9	804,8	66,3
344	13,2	2796,5	7550,3	29,7	15,9	956,1	66,1
351	14,7	2748,5	7801,1	28,8	13,9	921,5	65,9
364	14,5	2890,7	7434,0	29,1	14,9	1129,4	68,9
386	7,9	2877,1	7517,0	26,0	15,8	939,1	68,6
396	16,0	3118,2	6275,6	34,2	12,0	1305,8	74,3
410	12,8	3219,1	6499,9	33,2	9,7	1159,7	76,3
430	25,2	3031,6	6387,9	32,9	8,6	1379,5	72,9
460	11,6	3254,7	6620,2	28,6	12,0	1420,5	81,3
485	11,4	3137,6	6637,4	26,4	15,0	1331,7	79,6

B20C-22,5-TR16,4 (pH 9,5)**Conditions expérimentales**

Masse initiale de poudre	8,2472 g
Solution	pH 9,5 (imposé par Na(OH))
Volume	99 cm ⁻³
Température	90°C
Surface spécifique BET	480 cm ² /g
Granulométrie	63 - 125 µm
S/V	40 cm ⁻¹
Densité	2,800

Durée (J)	Concentrations (mg/L)						% VA (B)
	Si	B	Na	Al	Ca	Mo	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	25,8	9,3	74,9	11,1	1,2	2,3	0,2
3	32,9	13,9	87,5	15,8	0,9	4,1	0,3
7	34,2	15,6	88,7	16,9	1,7	4,6	0,4
14	32,0	18,5	123,9	20,4	0,0	5,8	0,5
28	33,9	20,2	126,0	20,9	1,1	6,2	0,5
58	32,2	26,7	132,2	20,4	0,0	6,1	0,6
91	41,5	20,4	125,1	22,1	2,3	5,4	0,5
128	27,1	22,0	124,1	21,2	2,3	5,4	0,5
158	19,5	22,3	119,3	19,4	2,0	5,3	0,5
196	26,0	18,3	108,8	18,3	2,0	5,6	0,5
226	24,9	22,3	109,6	18,4	1,0	6,1	0,5
261	25,4	23,3	109,6	18,3	2,7	6,1	0,6
288	26,5	24,5	118,6	19,1	7,1	6,9	0,6
325	24,3	24,0	114,8	18,4	5,2	6,4	0,6
364	27,5	24,7	132,6	19,2	4,4	6,6	0,6
392	27,2	24,5	136,4	19,2	7,7	6,7	0,6

Victor PIOVESAN

Relations composition – structure – propriétés des verres peralumineux pour le conditionnement des déchets nucléaires

Dans le cadre de la recherche sur le conditionnement des déchets nucléaires issus des combustibles usés, de nouvelles formulations vitreuses sont à l'étude. Ces nouvelles matrices doivent être capables d'incorporer une importante teneur en produits de fission et actinides mineurs (PFA) tout en présentant d'excellentes propriétés en termes d'homogénéité, stabilité thermique, comportement à long terme et faisabilité technologique. Cette étude s'intéresse aux verres dits « peralumineux », c'est-à-dire à des verres présentant un excès d'ions aluminium vis-à-vis des ions compensateurs de charges (Na^+ , Li^+ et Ca^{2+}). Une approche par plan d'expériences a été réalisée afin de déterminer les relations entre la composition de systèmes peralumineux simplifiés à sept oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) et leurs propriétés physico-chimiques : viscosité, température de transition vitreuse et microstructure. Une étude structurale réalisée par spectroscopie RMN a également permis de mieux définir les rôles structuraux de Na^+ , Li^+ et Ca^{2+} au sein des verres peralumineux ainsi que l'organisation structurale de ces matrices. Par la suite, des verres peralumineux complexes ont été élaborés et caractérisés afin d'une part, de valider la transposition des résultats entre verres simplifiés et verres complexes et d'autre part, de souligner la potentialité des verres peralumineux comme matrice de conditionnement.

Mots clés : Verre, Peralumineux, Conditionnement, Viscosité, Température de transition vitreuse, Cristallisation, Plan d'expériences

Composition – structure – properties relationships of peraluminous glasses for nuclear waste containment

Part of the Research and Development program concerning high level nuclear waste conditioning aims to assess new glass formulations able to incorporate a high waste content with enhanced properties in terms of homogeneity, thermal stability, long term behavior and process ability. This study focuses on peraluminous glasses, defined by an excess of aluminum ions Al^{3+} in comparison with modifier elements such as Na^+ , Li^+ or Ca^{2+} . A Design of Experiment approach has been employed to determine relationships between composition of simplified peraluminous glasses ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) and their physical properties such as viscosity, glass transition temperature and glass homogeneity. Moreover, some structural investigation (NMR) was performed in order to better understand the structural role of Na^+ , Li^+ and Ca^{2+} and the structural organization of peraluminous glasses. Then, physical and chemical properties of fully simulated peraluminous glasses were characterized to evaluate transposition between simplified and fully simulated glasses and also to put forward the potential of peraluminous glasses for nuclear waste containment.

Keywords: Glass, Peraluminous, Confinement, Viscosity, Glass transition temperature, Crystallization, Design of Experiment



CEMHTI-CNRS UPR3079
Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
1D Avenue de la Recherche Scientifique
45 071 Orléans Cedex 2

