

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

CEMHTI-CNRS / LDMC-CEA

THÈSE présentée par :
Dylan JOUGLARD

soutenue le : **7 Novembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Physique

**Propriétés électriques de verres d'intérêt
nucléaire**

THÈSE dirigée par :

Mohammed MALKI

Professeur, Université d'Orléans / CEMHTI-CNRS

RAPPORTEURS :

Annie PRADEL

Directeur de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier 2

Christophe RAPIN

Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

JURY :

Laurent CORMIER

Directeur de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Président du jury

Annie PRADEL

Directeur de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier 2

Christophe RAPIN

Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

Gaëlle DELAIZIR

Maitre de Conférences HDR, Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges

Rachel PFLIEGER

Ingénieur Chercheur CEA/DEN – Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Mohammed MALKI

Professeur, Université d'Orléans / CEMHTI-CNRS

REMERCIEMENTS

Il est assez paradoxal de voir ces premiers paragraphes en tout début de manuscrit sachant qu'ils ont été rédigés bien après les 200 et quelques pages suivantes mais tel est le fonctionnement de ce genre de document. L'avantage est que le laps de temps qui est passé depuis, m'a permis de réfléchir et de repenser à tous les moments - qu'ils aient été bons ou moins bons - ayant marqué ces trois dernières années de ma vie. Je vais donc comme il se doit, remercier l'ensemble des personnes ayant contribué à la réussite des travaux réalisés et présentés dans ce manuscrit en tâchant de n'oublier personne.

Mais avant de rentrer dans le vif du sujet, je vous prie d'être très attentif à ce que je vais vous dire ici et maintenant. Veuillez d'ores et déjà me pardonner pour les jeux de mots et autres calembours qui viendront se greffer dans les prochains paragraphes mais sachez qu'il a été très difficile pour moi de me sevrer de ces délices à certains moments. Vous l'aurez compris, la frustration engrangée et plus ou moins bien retenue par moment au cours de ces trois dernières années va donc laisser place au défoulement et à la décompression que je vais néanmoins tenter de maîtriser et contenir en fonction des paragraphes, mais ceci sans grande conviction soit dit en passant...

Pour commencer, il est tout à fait normal que mes premiers remerciements aillent aux personnes m'ayant attribué le titre tant convoité (surtout par moi), de docteur¹ à savoir, les membres de mon jury de thèse. Tout d'abord, je remercie les deux personnes ayant accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, ANNIE PRADEL et CHRISTOPHE RAPIN, dont les remarques et les commentaires ont été, tant sur la forme que sur le fond, plus que bénéfiques et qui me serviront pour sûr dans mon futur personnel et professionnel. Je tiens également à remercier LAURENT CORMIER qui a présidé ce jury de thèse, RACHEL PFLIEGER pour être venue d'aussi loin examiner mes travaux ainsi que GAËLLE DELAIZIR pour être venue d'encore plus loin évaluer les quelques progrès que j'ai réalisés depuis mes premiers pas à l'ENSCI de Limoges. L'ensemble des discussions que nous avons eu lors de ma soutenance ont permis non seulement de répondre à de nombreuses questions mais surtout d'en soulever de nouvelles auxquelles je laisse répondre, malgré moi, les personnes qui reprendront les diverses thématiques abordées. Je n'oublie bien évidemment pas MOHAMMED MALKI, VICTOR PIOVESAN et ANDREA PIARRISTEGUY pour avoir complété ce jury de thèse (plus ou moins officiellement) en apportant des précisions et des points de vue différents sur mes travaux et que je remercierai à nouveau par la suite.

Mes travaux de thèse s'inscrivant dans un contexte industriel, je ne peux que remercier Orano et EDF pour le cofinancement et le suivi régulier (peut-être trop régulier parfois ^^) de mes recherches. J'adresse en particulier ces quelques mots à NOLWENN CHOUARD, ANABELA RODRIGUES et VICTOR PIOVESAN dont l'implication et les venues au CEA Marcoule se sont toujours soldées par de nombreuses perspectives de recherches et alimentées par de fructueuses discussions ainsi que JACQUES LACOMBE, chef du projet VITHA, pour l'organisation de ces réunions et pour sa contribution toute aussi bénéfique.

Il est maintenant tant de remercier les personnes sans qui cette thèse n'aurait ni vu le jour ni abouti tant leur implication, leur aide et surtout leur patience m'ont été précieuses et indispensables tout au long de ces trois années. Je parle bien évidemment de mon directeur de thèse MOHAMMED MALKI et de mes deux encadrantes LEIRE DEL CAMPO et MURIEL NEYRET envers qui je ne peux qu'être reconnaissant.

¹ Toute mise en relation avec une quelconque activité médicale est à proscrire du fait d'un nombre d'années d'études effectuées beaucoup trop faible. L'auteur (et donc le docteur) ne saura en aucun cas soigner vos maux, saufs à quelques exceptions près volontairement gardées sous silence.

MOHAMMED et LEIRE, malgré vos emplois du temps souvent chargés et la distance qui nous séparait la plupart du temps, vous avez toujours été disponibles pour répondre à mes questions et également m'aiguiller dans les moments où j'en avais besoin (et vous êtes sans aucun doute les mieux placés pour savoir qu'il y en a eu quand même pas mal en trois ans). Vous avez participé et facilité mon intégration au sein du CEMHTI à Orléans en anticipant chacune de mes venues afin que celles-ci soient les plus efficaces tant en termes logistiques que scientifiques. Grâce à vous j'ai pu travailler avec une grande autonomie (sans doute trop grande parfois), rencontrer et discuter avec de nombreuses personnes, participer à deux congrès internationaux ainsi que (re)découvrir des techniques expérimentales notamment la spectroscopie d'impédance mais également d'autres techniques que je n'ai malheureusement pas utilisées et qui, avec un peu de recul et une pointe d'amertume, auraient pu étoffer un peu plus mes résultats. J'en regretterai presque de ne pas avoir passé ma première année de thèse à Orléans pour profiter de certains de ces « joujoux » et surtout de l'expertise présente au laboratoire mais le soleil du Gard a eu raison de moi. Merci pour tout le temps que vous m'avez consacré aussi bien en réunion que sur les diverses relectures mais aussi pour les moments que nous avons pu partager à l'extérieur. J'espère d'ailleurs que la fin de cette aventure ne remettra pas en cause ces moments que je souhaite voir se répéter de temps en temps.

MURIEL, il est assez difficile pour moi de t'exprimer toute ma gratitude tant à cause de ma timidité et de mon caractère - que tu as dû apprivoiser et supporter tout au long de notre collaboration - mais également tant il y a de choses à dire et à aborder ici. Sache que je suis ravi et fier d'avoir été ou plutôt d'être (car ceci est gravé dans le marbre ou plus exactement dans le verre²...) ton premier thésard même si cela n'a pas toujours été évident pour toi comme pour moi. En tout cas, j'espère que tu me pardonnes et j'espère surtout ne pas t'avoir trop fait souffrir à certains moments. Pour être honnête, je suis quand même rassuré par le fait de ne pas t'avoir découragé par l'encadrement de thèse étant donné que te voilà repartie pour trois ans mais avec quelqu'un sûrement plus agréable et facile à gérer que moi ^^³. Je tiens donc à te remercier pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et m'avoir choisi pour travailler avec toi ainsi que MOHAMMED et LEIRE sur celui-ci. Merci aussi pour ta patience et ton soutien au quotidien, pour ton écoute et tes conseils précieux m'ayant fait avancer dans mes recherches mais aussi dans ma vie. Tu m'as toujours laissé ta porte ouverte et proposé ton aide lorsque j'en avais besoin et cela m'a beaucoup apporté. Tu m'as souvent soutenu et rarement contredit dans mes choix et décisions et sans toi je ne pense pas qu'il m'aurait été possible d'accomplir tout ce que j'ai accompli durant ces trois années. Au même titre que MOHAMMED et LEIRE, j'espère que nos chemins pourront se croiser fréquemment (sans franchir la fréquence de coupure) et que nous garderons d'aussi bon contact que celui des électrodes de mesure d'impédance...

Cette thèse ayant été réalisée principalement au sein de deux laboratoires, il est légitime que les personnes m'ayant accueilli trouvent ici quelques mots à leur égard. A ce titre, je tiens à remercier tout d'abord PATRICK ECHEGUT et CATHERINE BESSADA pour m'avoir permis d'accéder au laboratoire CEMHTI – CNRS d'Orléans et accueilli de la meilleure des façons (météo exceptée) à chacune de mes venues. Parallèlement, je tiens à dire un grand merci aux différentes entités du CEA Marcoule dans lesquelles j'ai effectué mes recherches, DTCD/SECM devenues par la suite DE2D/SEVT (dont je vous épargnerai la signification), représentées par LUC PARADIS, FLORENCE BART et BRUNO LORRAIN. Je tiens à remercier plus spécialement OLIVIER PINET, chef du Laboratoire d'étude et de Développement des Matrices de Conditionnement (allias LDMC, bon okay je n'ai pas pu résister) pour sa disponibilité et nos nombreuses discussions malgré ses responsabilités.

² Désolé pour les fans de SNIPER

³ Ne connaissant que très peu le sujet dont il s'agit ici, l'hypothèse émise au travers de ces propos devra être confirmée au cours du temps par les personnes concernées et côtoyant fréquemment l'individu en question. TE ADORO MINHA TIA !!! ☺

Une expérience telle que la thèse ne pourrait exister sans la présence et la contribution des personnes que l'on croise au quotidien au laboratoire, aussi je souhaiterais remercier l'ensemble des techniciens et des ingénieurs que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de ces trois années :

VIRGINIE ANSAULT, MYRIAM CHARTIER, VALERIE DEBONO, VIRGINIE LEMAITRE, JENNIFER RENARD, THIERRY BLISSON et JEAN-CHRISTOPHE LAUGIER pour votre aide précieuse au LDMC, pour m'avoir formé aux différents appareils m'ayant permis d'être suffisamment autonome (bien que je sois revenu souvent vers vous) et pour avoir réalisé, pour certains, quelques-unes de mes analyses. Bien que je n'aie malheureusement pas travaillé autant avec chacun d'entre vous, je tiens à vous dire une fois de plus merci car même les quelques mots que nous avons pu échanger au cours de ces trois ans ont été très importants pour moi.

Je souhaite avoir une pensée particulière pour CHARLENE VALLAT, SYLVAIN MURE et BRUNO PENELON qui ont un peu plus contribué à mes travaux de recherches et au côté de qui j'ai beaucoup appris. Merci à toi CHARLENE pour tous tes conseils sur le MEB, pour avoir réalisé quelques-unes de mes observations et lancé certaines de mes mosaïques d'images en toute fin de rédaction lorsque j'étais en panique. Ces moments et ces discussions partagés avec toi devant cet appareil (quelquefois capricieux) mais aussi ailleurs m'ont toujours fait plaisir et redonner le sourire... Je te remercie également SYLVAIN pour ton aide à l'élaboration des verres ainsi que pour avoir réalisé certaines de mes mesures de conductivité électrique afin de me former au mieux à cet appareil. J'espère que tu ne m'en veux pas pour tous les creusets et tous les thermocouples que je t'ai rendus souvent dans un piteux état mais que tu m'as restitué toujours comme neufs. La transition est assez simple pour en venir à toi BRUNO car c'est toi qui, avant de t'en aller, avait transmis le flambeau et les clés du laboratoire mesures-physiques à SYLVAIN. Je suis triste de ne pas avoir eu la chance de te côtoyer et travailler avec toi plus longtemps au CEA mais je suis d'autant plus fier d'avoir été le dernier thésard que tu aies connu au LDMC. J'espère que nous garderons contact et que nous pourrons aller voir un match de l'OM et aller pédaler ensemble sur les pentes ardéchoises très bientôt tout en fredonnant un petit air de Dutronc !!!

J'adresse maintenant un grand merci à l'ensemble des ingénieurs du LDMC avec qui j'ai pu travailler de près ou de loin au cours de mes travaux de thèse : JULIA AGULLO, ISABELLE HUGON, ANNABELLE LAPLACE, ELISE REGNIER, SOPHIE SCHULLER, THEODORE COZZIKA, NICOLAS MASSONI, DAMIEN PERRET et SYLVAIN VAUBAILLON. Sans les diverses discussions que nous avons pu avoir et l'ensemble des conseils que vous m'avez donnés, il m'aurait été difficile d'avancer de façon aussi efficace tout en gardant le cap et la volonté d'aller jusqu'au bout.

Je tiens à remercier plus amplement et à juste titre ISABELLE GIBOIRE, LIONEL CAMPAYO ainsi qu'HELENE NONNET pour le rôle particulier qu'ils ont joué dans mon aventure au CEA. ISABELLE, merci d'avoir été aussi souvent à l'écoute et d'avoir toujours su trouver les mots justes pour me remettre dans le droit chemin. Merci d'être venue vers moi lorsque tu me sentais ailleurs et que j'avais besoin de me confier sans en être totalement conscient. Ton énergie communicative va me manquer mais j'espère que nous nous donnerons des nouvelles régulièrement (au moins pour la bonne année ☺). Il n'aurait pas été possible de ne pas consacrer plusieurs lignes à vous deux, LIONEL ET HELENE, étant donné que c'est en partie grâce à vous aussi que j'ai pu effectuer ma thèse au CEA malgré un léger changement de programme ou plutôt de sujet... C'est en effet vous qui m'avez choisi il y a plus de trois ans maintenant afin d'effectuer mon stage de fin d'études au sein du LDMC. Que le temps passe vite diront certains mais ils n'ont pas tort car je me souviens comme si c'était hier de mes premiers pas de stagiaires à vos côtés... Bien que mon stage ait été écourté du fait de mon expérience précédente dans des contrées lointaines, vous avez fait en sorte que tout soit prêt et bien plus encore avant mon arrivée, je n'avais plus qu'à mettre les pieds sous la table ou sous la paillasse ou pas loin. Vous m'avez épaulé et guidé pendant ces quelques mois et je suis persuadé que nous aurions pu faire du très bon travail tous les trois si seulement le sujet avait été poursuivi. Je te remercie donc HELENE pour ton encadrement, tes conseils avisés et l'ensemble de nos discussions qui ont heureusement continué bien après ce stage. LIONEL, je crois avoir compris la vraie raison de la non-poursuite de cette étude, tu voulais simplement te débarrasser de moi et de mes soucis de MEB. En me proposant à MURIEL, tu pensais en avoir fini

avec mes questions mais tu t'es effectivement trompé vu le nombre de fois où je t'ai appelé à l'aide au cours des trois années qui ont suivies. Pas rancunier, tu as toujours répondu présent et je te remercie pour tout ce que tu m'as appris et transmis durant ces 3 années ++.

A ce moment précis il me reste encore énormément de monde à remercier mais je suis obligé de dévier temporairement du scientifique pour me diriger vers le domaine ô combien important de l'administratif. Ainsi je tiens à remercier PASCALE DEROITE et FABIENNE DELABAUDIERE pour leur aide précieuse et leur patience dans l'organisation souvent alambiquée et capillotractée de mes nombreuses missions ainsi que pour les diverses tâches fastidieuses qu'elles ont toujours gentiment accepté d'effectuer pour moi et ce avec le sourire. Merci pour votre accueil toujours sympathique et vos paroles bienveillantes permettant de sortir de la routine et des sujets, fâcheux parfois, du quotidien. A ce même titre, je tiens à adresser mes remerciements à VERONIQUE THENOT, CECILE CHAMAILLARD, CHANTAL GUILLEN, ANNE-MARIE HEUVELINE MARIE-FRANCE ROULLIER et NADEGE PERRIER pour avoir organisé mes venues à Orléans et faciliter mes échanges avec l'école doctorale.

De nombreuses personnes extérieures au LDMC ont aussi apportées leur pierre à l'édifice ou les outils nécessaires à sa construction.

Par conséquent, je remercie en premier lieu LIONEL COSSON du CEMHTI pour m'avoir formé à la spectroscopie d'impédance basse température et pour ses nombreux dépannages, ce fut un réel plaisir de travailler avec toi. Toujours au CEMHTI, je remercie FLORENT POUPARD et FRANÇOIS VIVET pour m'avoir toujours laissé à disposition un poste de travail ainsi que les accès aux bases de données du laboratoire.

De retour au CEA, je tiens à remercier PATRICE BRUN, ETIENNE ROUSSET et EMILIEN SAUVAGE pour nos nombreuses discussions sur les phénomènes diélectriques dans les matériaux, j'ai appris et compris bien des choses grâce à vous. Je remercie également HENRI-PIERRE BRAU et XAVIER LE GOFF pour leurs conseils avisés en traitement d'images ainsi que toutes les personnes du LCLT et du LDPV avec qui j'ai pu échanger quelques mots au cours de ma thèse.

Il existe également, en dehors de mes deux laboratoires d'accueil, des personnes que je dois remercier pour leur apport scientifique et le temps qu'ils m'ont consacré même si toutes ces discussions n'ont pas forcément abouti. Je remercie donc à ce titre TANGUY ROUXEL et FABRICE CELARIE du département Mécanique et Verres de l'Institut de Physique (IPR) de l'Université de Rennes 1 ; VINCENT BLEY et SORIN DINCULESCU du groupe de recherche Matériaux Diélectriques dans la Conversion de l'Energie (MDCE) de l'Unité Mixte de Recherche CNRS LAPLACE de l'Université Toulouse 3 ainsi que REGIS DELSOL du CEA Tech pour nous avoir mis en contact et facilité nos différentes rencontres. Je tiens à remercier également ANA CANDIDA RODRIGUES et EDGAR DUTRA ZANOTTO, que j'ai eu l'honneur de rencontrer lors de ma participation au 7th *International Congress on Ceramics* à Foz do Iguaçu au Brésil, pour m'avoir accueilli et permis de visiter le *Laboratório de Materiais Vítreos* de l'Université de São Carlos. Merci ANA pour ce match de coupe du Monde vécu dans l'ambiance brésilienne à 9 heures du matin et pour ta disponibilité.

Je tiens à finir cette section de remerciements par les personnes « extérieures » avec qui j'ai le plus échangé et/ou travaillé au cours de ma thèse. Je remercie donc ANNIE PRADEL et ANDREA PIARRISTEGUY de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) sans oublier MICHEL RIBES, qui nous a tragiquement quitté il y a peu et pour qui je souhaite avoir une pensée sincère et émue bien que nos chemins ne se soient croisés qu'une seule fois. Merci à vous d'avoir accepté de nous rencontrer à l'ICGM, pour vos conseils et nos premiers échanges. ANDREA, je t'adresse tout particulièrement un immense merci pour avoir cru en notre collaboration durant près de deux années, pour t'être autant investi et pour avoir entraîné dans l'aventure MICHEL RAMONDA de La Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique et RICHARD ARINERO de l'Institut d'Electronique du Sud que je remercie énormément par la même occasion. Merci également d'avoir

encadré les étudiants ayant accepté les sujets que nous leur avons proposé et à qui je souhaite adresser quelques mots : merci donc à MARION SODE, JEAN-BAPTISTE DUBREUIL, CORENTIN DARMAILLACQ et MICHAËL PERROGON pour votre investissement et votre travail sérieux au cours de ces projets de recherche et bon courage à vous pour la suite de vos projets professionnels. Sans votre travail à tous, il m'aurait été surement difficile de terminer mon manuscrit et j'espère que les résultats acquis en appelleront d'autres tout aussi intéressants et importants.

Il est temps maintenant de remercier les personnes avec qui j'ai partagé mon quotidien au laboratoire mais aussi et surtout en dehors. Ces personnes qui ont du supporter mes blagues hilarantes (ou pas) et mes sauts d'humeurs mais surtout celles qui m'ont permis de vivre cette expérience professionnelle et par-dessus tout humaine de la meilleure des façons possibles.

Je remercie donc chaleureusement l'ensemble des JEUNES du bâtiment 438 qui n'existera plus d'ici 2015 ou 2016 ou 2017 ou 2018 bref que j'aurai toujours connu finalement. Tout d'abord merci à l'ensemble des stagiaires qui permettent chaque été d'apporter un vent de fraîcheur (et dans le sud-est il y en a drôlement besoin de fraîcheur mais pas de vent par contre, il y en a assez⁴) : KASI VISWESWARA, MAGAYE SALL, NAOMI BOSSON, ANTOINE GIMENEZ, BAPTISTE VARIOT, CHARLOTTE MONTEIRO, LAURA TREVISAN, AMANDINE GIROLD, FLORIAN USO, ALEXIS TOULOUZAN, RONAN HEGRON, ALIENOR VERNAY, VINCENT LEGRAND ET GABRIEL FOISSAC. Je tiens également à remercier l'ensemble des post-docs, alternants, intérimaires et CDD que j'ai rencontré au cours de ces trois années : CAROLINE HANOTIN, INES PONSOT, AXELLE BARONI, GAËLLE CAUSSANEL, ALEXANDRA GARCIN., MAGALI ROUSSET, AXELLE ISSOIRE, VICTORIA GONY, ANNE LOSOIS, NORA EL JEIDI, FLORIAN EMMANUEL ET MARIANNE DE VREESE.

Un paragraphe spécial doit être consacré à mes camarades de fortunes qui ont obtenu ou vont obtenir brillamment leur thèse et avec qui j'ai vécu et partagé cette expérience. Merci donc à ELODIE BOUE, HELENE ARENA, ELODIE NICOLEAU, ALEXANDRE LE GAC, MATHIEU BROSEL, TRILCE DE ECHAVE, SATHYA NARAYANASAMY, AMREEN JAN, MARIA REPINA, THIBAUT SABATIER et NICOLAS BISBROUCK pour l'ensemble de nos discussions. Félicitations aux anciens et bon courage aux nouveaux thésards à qui je souhaite ajouter que si nous l'avons fait, vous pouvez le faire également. Je dois exprimer des remerciements particuliers aux personnes suivantes en leur adressant à chacun une petite dédicace, merci donc à :

MAXIME FOURNIER, pour ta sympathie au quotidien, pour être venu vérifier régulièrement l'état du bâtiment 438 après ton départ mais surtout pour prendre de nos nouvelles.

THOMAS DUCASSE et ses compagnons de la discotresques (YANNIS ZIOUANE ET THEO CORDARA), pour votre sympathie et votre humour, pour les soirées barbeuc et jeux de sociétés et pour m'avoir débarrassé de mon fauteuil 16 places !!!

GUILLAUME BARBA ROSSA pour nos nombreux échanges sur les phénomènes diélectriques et pour m'avoir réexpliqué en 15 minutes les équations de Maxwell.

LUCILLE BERLEMONT pour avoir été ma première co-bureau et pour les nombreux mots-doux échangés durant ces quelques mois de stage...

ANNE-LISE CHABAUTY pour avoir été ma deuxième première co-bureau et pour avoir arbitré malgré toi à ses joutes verbales avec LUCILLE. Je te remercie doublement pour ces trois années ++ partagées et te félicite encore pour ton diplôme (vive les 2015-2018 !!!).

BORIS VENAGUE pour le seul footing que nous avons réussi à faire ensemble en un peu plus de deux ans (mea culpa) mais aussi pour ta sympathie au quotidien et ton entrain. Bon courage pour cette dernière ligne droite (pas si droite que ça mais ça va aller 😊)

MARIE COLLIN alias Queen B-baby pour avoir amené un peu de vert au 438 (clin d'œil à toutes les Josianne de France et de Navarre Longwy). Tes « Wesh Gros comment qu'c'est ? » et les

⁴ Le Mistral Gagnant, tu parles !!! Grrrrrrrrrr

sons de Kendji super accueillants et chaleureux du matin me manquent déjà ^^ . Que Valérie Damidot veille sur toi.

NICOLAS GALY pour nos nombreuses discussions sur la Catalogne et les tutos bricolages. Merci pour tous tes conseils aussi bien scientifiques que sur la vie de tous les jours.

ANTHONY BOYER pour nos soirées bières, foot, chicha, ... dans la ville du futur Laudun en espérant faire de même dans la ville de la 4D (attention double sens) Limoges. Merci pour ta sympathie et prends très soins de Luiz s'il te plaît, il est fragile ...

ERIK HANSEN pour ton humour très (trop) décalé pour lequel je dois sûrement déjà être trop vieux même si je suis étonné que les soirées ingénieures aient tant changé que ça en 3 ans... Bon courage à toi pour ta thèse !!!

CLOE LAURIN, la Cristina Córdula Française, la Bianca Castafiore du 438, la Karine Le Marchand de Bagnols s/ Cèze et surtout la Bob Bricoleuse de Poitiers, je comprends mieux maintenant l'architecture de la Grand'Goule. Merci pour tes conseils vestimentaires, pour ton vibrato inoubliable (il résonne encore dans mes oreilles), pour tous ces points potins/people très intéressants avec GABRIEL et enfin pour ce suspense insoutenable concernant ton canapé en palettes. J'espère que malgré tout ça tu réussiras à percer le mystère tant convoité du ruthénium !!! Bon courage à toi et bisous à ton YANUS !!!

GAËTAN SOUYRIS pour m'avoir aidé à atterrir et m'acclimater dans le sud. Je me souviendrai toujours d'une des premières phrases que tu m'as dites quand je suis arrivé : « Marche pas trop vite, ici on est cool ». J'ai essayé de suivre ton conseil jusqu'au bout et j'écris donc en toute sincérité et sérénité ces paragraphes de remerciements à quelques jours de la date limite d'envoi de mon manuscrit... Merci à toi pour ton enthousiasme, à très bientôt Khouya

MARINE SOLER pour ce barbecue mémorable (cet « apéro de laboratoire » ^^) dont je ne me souviens plus dans son intégralité (mais chut !!!) ainsi que ces adorables petits clowns collés par-ci par-là par surprise, je l'avoue aujourd'hui, celui sur ma voiture m'a bien fait flipper !!! Bon courage pour la fin de ton contrat (askip avec tes meringues) et pour la suite. J'espère qu'on restera en contact ou plutôt je l'exige, merci pour tout et la bise à Momo.

ALEXANDRE LAJARIGE pour être venu tant de fois chez moi prendre des raclés aux jeux de sociétés et laver la vaisselle **#Raton**. Merci pour tous ces délires et ces échanges d'anthologies (Allô Allô !!!), ces nombreuses soirées plus ou moins tranquilles (la fêria de Laudun se souviendra de nous) et cette finale de coupe du monde indescriptible. J'attends ton feu vert pour le Woofing en Australie à Limoges ou ailleurs mais j'attends surtout de tes nouvelles régulièrement. A très vite l'artiste.

HELENE PABLO pour ton sourire et ton enthousiasme sans fin, pour ta gentillesse et ta bienveillance sans égales. Merci pour ces bons moments passés en ta compagnie, tes délicieux gâteaux et pour nos duos célinedionesques et j'en passe.

PIERRICK CHEVREUX pour tes dribbles déroutants aussi efficaces que ceux de Lionel Messi sur une jambe que j'ai eu la chance de subir deux-trois fois. A très bientôt pour une petite soirée (à quand la crémaillère ?) pendant laquelle je squatterai ton super fauteuil !!!

VICTOR PIOVESAN pour avoir su faire la part des choses et changé de « casquette » à bon escient. Merci pour les nombreux moments passés ensemble, les soirées rock et Six Nations en espérant remettre ça aussi souvent que nécessaire.*

RAFAEL NUERNBERG (meu tio) pour ton aide lors de mon arrivée au Brésil et pour m'avoir présenté aux autres Brasileiros. Merci aussi pour ces petites excursions au Cataratas do Iguaçu et au barrage d'Itaipu. Je suis ravi d'avoir fait ta connaissance et que tu reprennes les études sur les propriétés électriques, tu vas faire un excellent travail.

NORMA PEREIRA MACHADO (minha tia) pour avoir survécu à un stage à mes côtés et pour la qualité de ton travail. Merci également pour l'aide que tu m'as apportée lors de mon séjour au Brésil et pour les délicieuses caipirinhas made in Brésil que l'on a partagées. Et enfin merci pour m'avoir

mis en contact avec RAFAEL. Bon courage pour ta thèse mais ne t'en fais pas tu as une superbe encadrante 😊

JUDITH FOURNIER RENAUD pour avoir été ma co-bureau préférée (désolé pour les autres) et accepté mes sauts d'humeur. Merci pour ta patience et pour ton écoute au quotidien, pour nos délires et fous rires aussi. Merci de m'avoir écouté et conseillé lorsque j'en avais besoin. Je joins à ces remerciements ton homme SEBASTIEN qui est devenu naturellement un ami au cours de ces trois ans. Je suis ravi d'avoir fait un bout de chemin avec vous lors de cet EVJF-EVJG surprise puis lors de votre union. Promis je ne remettrai pas éternellement nos retrouvailles qui ne pourront qu'en appeler d'autres.

Et enfin un grand merci LUIZ FERNANDO DE PAULA PEREIRA DA SILVA DE ALMEIDA DE CARVALHO... Merci pour tous les moments que l'on a partagés ensemble même si tu m'as lâchement abandonné au moment crucial. En réalité je dois doublement te remercier pour ça car en restant tous les deux dans le bureau, je ne sais pas si nous aurions été efficace pour travailler. Merci aussi pour m'avoir appris à parler le brésilien de Sete Lagoas qui me servira dans le futur j'en suis persuadé. J'espère que nous resterons en contact aussi longtemps que possible car des personnes comme toi, on n'en rencontre pas beaucoup dans sa vie. A très vite au Brésil ou dans la ville du futur. Te adoro meu irmão !!!

Je tiens finalement à faire un clin d'œil à l'ensemble de mes coéquipiers de football et à l'ensemble des dirigeants et/ou bénévoles des associations sportives que sont le Jeunesse Sportive Lafarge de Limoges et de l'Union Sportive Caderoussienne. Merci à tous pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement au sein de ces deux fabuleux clubs dans lequel on se sent comme en famille. J'ai vécu des moments incroyables avec vous, dont une finale de Coupe Roumagoux avec Caderousse que j'aurai tant aimé remporter. Mention spéciale à JEREMY DUFLLOT, LUCAS SERGUIER, DAMIEN DUFRESNE et THOMAS VERDUCI.

Avant de laisser la place au scientifique et entrer dans le vif du sujet, un dernier paragraphe doit être adressé à mes proches qui ont fait et font ce que je suis et qui feront ce que je serai. Sans eux, sans leur amitié, sans leur amour rien n'aurait été possible.

Je tiens tout d'abord à remercier KYLAN CAZES, SEVERIN CHAIGNE, CEDRIC JACQUEMENT, FRANÇOIS DE SAINT-OURS et CYRIL MERIENNE pour leur soutien continu et inconditionnel au cours de ces trois années. Mes potes de soirées, d'escapades nocturnes sans fin à déambuler dans les rues de Limoges. CEDRIC merci pour toutes nos discussions au téléphone et pour ta disponibilité lorsque je revenais dans le « nord », bon courage à toi dans ton projet. KYLAN, NOUNOURS, CYRIL et SEVERIN, merci à vous pour m'avoir « accepté » dans la bande en 2^{ème} année d'IUT et pour tous ces moments depuis, je vous attends toujours pour une soirée dans le sud, mais dépêchez-vous car je ne vais peut-être pas y rester ad vitam. Ce qui est sûr, c'est que le 31 prochain, on est ensemble. SEVERIN merci à toi pour ta présence et pour m'avoir suivi indirectement dans le sud et merci aussi à MARION et à MAUD. Nous nous sommes soutenus mutuellement et nous y sommes arrivés comme prévu et je suis honoré de pouvoir dire aujourd'hui BRAVO DOCTEUR !!!

Je remercie également MARILINE LOIRAUD, JULIE DOIN et VANESSA BOUCHER pour avoir été présentes tout au long de ces trois années. Merci MARILINE pour ta gentillesse et pour avoir toujours pris les devants et demandé de mes nouvelles régulièrement. JULIE, merci pour tous, de m'avoir écouté et pour ta fidélité sans faille depuis ces nombreuses années. Merci de m'avoir hébergé ces quelques jours à Toulouse chez vous avec FLORIN. A très vite je l'espère à Toulouse, Limoges ou en Roumanie. VANESSA, merci à toi pour ta gentillesse et pour avoir ces petits apéros et blind tests organisés de dernière minute, c'est toujours un plaisir de vous voir avec VAL' lorsqu'il n'est pas pris par ses obligations de sportifs de haut niveau. A très bientôt également.

Je tiens à dire un immense merci à mes plus anciens et fidèles lieutenants, OLIVIER COUCAUD, JEREMY BOLOGNESI et JULIAN SERAUDIE. Bien que de nombreuses embuches se soient dressées entre nous, nous nous sommes toujours relevés plus forts et plus complices. Votre soutien lors de

ces trois années et bien avant a été précieux pour moi et je suis heureux de vous avoir comme amis et de pouvoir compter sur vous quoiqu'il arrive. Votre place dans ces remerciements se trouve légitimement juste avant ma famille car vous en faites partie.

Je remercie enfin ma famille pour tout ce qu'elle m'a apporté dans la vie. Merci à mes parents et à mes grands-parents pour l'éducation qu'ils m'ont inculquée et les valeurs qu'ils m'ont transmises. Maman, Papa, merci pour votre soutien au cours de toutes ces années, pour avoir cru en moi quand moi je n'y croyais plus et pour m'avoir encouragé à persévérer et viser toujours plus haut. Je remercie ma sœur PRISCILLA pour m'avoir écouté, aidé et protégé durant toutes ces années et encore plus au cours des trois dernières. Merci pour tout le mal que tu te donnes pour moi et pour les gens qui t'entourent et pour lequel tu n'es pas toujours remerciée à juste titre. S'il y a bien une chose dont je suis sûr au terme de ces trois années, c'est qu'il n'existe pas de lien plus fort que celui entre une sœur et son petit frère. Merci également à AURELIEN pour l'aide qu'il t'apporte au jour le jour et pour sa gentillesse. Merci à mes oncles et tantes, cousins et cousines car même si nous ne nous voyons pas souvent, je sais que je pourrai toujours compter sur vous. Sachez que je pense à vous malgré la distance. Je remercie plus que tout ma grand-mère pour s'être sacrifiée pour moi, pour m'avoir gardé chez elle tout au long de ma scolarité, pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. J'espère te garder encore longtemps près de moi. J'ai également une très grosse pensée pour mon grand-père parti trop tôt et à qui je souhaite dédier ce travail, je sais qu'il est fier de moi où qu'il soit désormais. Merci à tous, je vous aime.

Un dernier merci vient à celle qui m'a consolé et supporté bien trop souvent depuis maintenant plus de deux ans. Merci CHARLENE pour le bonheur et la joie que tu m'apportes au quotidien et pour tous ces moments passés ensemble. Je m'excuse pour tous mes écarts et sauts d'humeur des ces derniers mois. Je ne sais pas de quoi mon futur sera fait mais j'espère plus que tout que tu en feras partie et que nous pourrons apprécier la *Dolce Vita* à sa juste valeur. Merci à toi ainsi qu'à toute ta famille pour leur accueil et leur gentillesse.

A mon grand Père

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AFM : Atomic Force Microscopy	k_B : Constante de Boltzmann ($k_B=1,38064852.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
AM : Actinides Mineurs	LDMC : Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement
ANDRA : Agence Nationale pour la gestion de Déchets Radiocatifs	LHI : Matériau Linéaire Homogène Isotrope
ARQS : Approximations des Régimes Quasi-Stationnaires	Loi VFT : Loi de Vogel-Fulcher-Tammann
ASN : Autorité de Sureté Nucléaire	M^* : Module diélectrique complexe
ATD : Analyse Thermique Différentielle	MEB : Microscope Electronique à Balayage
ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique	MEB : Microscopie Electronique à Balayage
AVM : Atelier de Vitrification de Marcoule	MOX : Mixed OXide
Bq : Becquerel	NBO : Non-Bridging Oxygen (Oxygène non-pontant)
C-AFM: Conductive Atomic Force Microscopy	PEV : Prototype Evolutif de Vitrification
CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry	PF : Produits de Fissions
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique	REL : Réacteur Eau Légère
CEDRA : Conditionnement et Entreposage de Déchets Radioactifs	REP : Réacteur à Eau Pressurisée
CNE : Commission Nationale d'Evaluation	RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire
CSA : Centre de Stockage de l'Aube	RNR : Réacteur à Neutron Rapide
CSDV : Colis Standard De Verre	RTE : Réseau de Transport d'Electricité
CSM : Centre de Stockage de la Manche	S.I. : Système International d'unités
DAC : Demande d'Autorisation de Création	SAXS : Small Angle X-rays Scattering (Diffusion des rayons X aux petits angles)
DRX : Diffraction des Rayons-X	SIE (ou EIS en anglais): Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
E_a : Energie d'activation (kJ.mol^{-1} ou eV)	SOFC : Solid Oxide Fuel Cell (Pile à combustible à oxyde solide)
EDF : Electricité de France	STM: Scanning Tunneling electronic Microscopy
EFM : Electrostatic Force Microscopy	Sv : Sievert
f.é.m : Force électromotrice (V)	$\tan \delta$: Angle de perte diélectrique
GRAAL : Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer	TBP : Tributylphosphate
Gy : Gray	TEM : Transmission Electron Microscopy (Microscopie Electronique en Transmission)
HAVL : Haute Activité à Vie Longue	Tg : Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)
HTC : Haut Taux de Combustion	UDR : Universal Dielectric Response (Réponse diélectrique universelle)
HTI : Haut Taux d'Incorporation	UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz
IRP : Interphase Réactive Passivante	URE : Uranium de Retraitement Enrichi
IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire	URT : Uranium de Retraitement
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards	

WAXS : Wide-angle X-ray Scattering
(Diffusion des rayons X aux grands angles)

ZIRA : Zone d'Intérêt pour la
Reconnaissance Approfondie

χ : Susceptibilité magnétique (sans
dimension)

ε : Permittivité absolue ($\text{A.s.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

ε_0 : Permittivité du vide ($\varepsilon_0=8,85.10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

ε_r : Constante diélectrique ou permittivité
relative (sans unité)

μ_0 : Perméabilité (ou constante magnétique)
du vide ($\mu_0=1,26.10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$)

σ : Conductivité électrique (S.m^{-1} ou $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

$\vec{B}$: Champ magnétique (T ou $\text{kg.s}^{-2}.\text{A}^{-1}$)

$\vec{E}$: Champ électrique (V/m ou N/C)

Φ_B : Flux du champ magnétique
(Weber - Wb ou V.s)

Φ_E : Flux du champ électrique (V.m,
ou $\text{kg.m}^3.\text{s}^{-3}.\text{A}^{-1}$)

SOMMAIRE GENERAL

REMERCIEMENTS	III
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES	XII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. LES DECHETS NUCLEAIRES DE HAUTE ACTIVITE : DE LEURS ORIGINES A LEUR MISE EN SURETE	5
I.1. ORIGINE DES DECHETS NUCLEAIRES.....	9
I.1.i. Les différents types de déchets nucléaires et leur classification.....	9
I.1.ii. Le cycle du combustible	10
I.1.iii. Les déchets nucléaires de haute activité.....	12
I.2. LA VITRIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES ET LEUR CONDITIONNEMENT	12
I.2.i. Contexte historique et problématique : Vers le choix de matrices vitreuses	12
I.2.ii. Les procédés de vitrification employés.....	13
I.2.iii. Conditionnement et entreposage	17
I.3. VERS LE STOCKAGE EN COUCHE GEOLOGIQUE.....	17
I.3.i. Le Projet Cigéo	18
I.3.ii. Le comportement à long terme	20
I.4. ENJEUX DE CETTE ETUDE	22
CONCLUSION DU CHAPITRE I	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24
CHAPITRE II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - LES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES MATERIAUX	27
II.1. RAPPELS THEORIQUES D'ELECTROMAGNETISME.....	33
II.1.i. De la loi de Coulomb aux équations de Maxwell	33
II.1.ii. Les équations de Maxwell.....	37
II.2. MATERIAUX CONDUCTEURS, SEMI-CONDUCTEURS ET ISOLANTS / DIELECTRIQUES – REECRITURES DES EQUATIONS DE MAXWELL.....	41
II.2.i. Les matériaux conducteurs	42
II.2.ii. Les matériaux isolants diélectriques.....	44
II.2.iii. Réécriture des équations de Maxwell dans un matériau quelconque	49
II.3. PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES MATERIAUX, DES VERRES ET DES FONTES D'OXYDES	50
II.3.i. La conductivité des matériaux.....	51
II.3.ii. Propriétés diélectriques des matériaux	59
CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	66
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

CHAPITRE III. ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES.....	73
III.1. ELABORATION ET PREPARATION DES VERRES	77
III.1.i. Verres technologiques d'intérêt nucléaire	77
III.1.ii. Verres simplifiés à teneur croissante en oxyde de molybdène – série M_x et en oxyde de ruthénium – série R_x	79
III.2. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES	84
III.2.i. Mesures d'impédance complexe.....	84
III.2.ii. Microscopie en champ proche	89
III.3. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES	94
III.3.i. Diffraction des rayons X (DRX).....	94
III.3.ii. Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et Thermogravimétriques (ATG)	95
III.3.iii. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microscopie optique	96
III.3.iv. Analyse et traitement d'images	98
CONCLUSION DU CHAPITRE III	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101
CHAPITRE IV. ETUDE DE VERRES BOROSILICATES COMPLEXES VITROCISTALLIN ET DE CONDITIONNEMENT DE PF	105
IV.1. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES STRATES DE RELIQUATS	111
IV.1.i. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe de conditionnement de PF	111
IV.1.ii. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe vitrocristallin	113
IV.2. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE STATIQUE σ_{dc} DES STRATES DE RELIQUATS DE VERRES COMPLEXES.....	117
IV.2.i. Conductivité statique d'un reliquat de verre de conditionnement de PF	117
IV.2.ii. Conductivité statique d'un reliquat de verre vitrocristallin	121
IV.3. ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES STRATES DE RELIQUATS DE VERRES COMPLEXES.....	124
IV.3.i. Etude des strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF	125
IV.3.ii. Etude des strates d'un reliquat de verre vitrocristallin.....	131
CONCLUSION DU CHAPITRE IV	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149
CHAPITRE V. EFFETS DE L'AJOUT DE MoO_3 ET DE RuO_2 DANS DES VERRES BOROSILICATES	153
V.1. INFLUENCE DE L'AJOUT DE MOLYBDENE SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES VERRES – SERIE M_x	159
V.1.i. Caractérisations microstructurales des échantillons	159
V.1.ii. Caractérisations électriques des échantillons	173

V.2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE RUTHENIUM SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES VERRES – SERIE R_x	191
V.2.i. Caractérisations microstructurales des échantillons.....	191
V.2.ii. Caractérisations électriques des échantillons	199
CONCLUSION DU CHAPITRE V	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	216
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	221

INTRODUCTION GENERALE

A la suite de la seconde guerre mondiale puis du premier choc pétrolier de 1973, la France, alors gouvernée par Pierre Messmer, premier ministre sous la présidence de Georges Pompidou, décide de se tourner vers le développement de l'énergie nucléaire en confiant à EDF la construction de nombreuses centrales sur le territoire. Les réacteurs nucléaires de la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) jusque-là utilisés, sont alors arrêtés et remplacés par des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) déjà mis en place aux Etats-Unis et présentant des avantages en termes d'économies et de rendements. Aujourd'hui, le parc nucléaire français est le deuxième plus important au monde derrière celui des Etats-Unis (avec 58 réacteurs en France contre 99 en fonctionnement pour les américains) mais il se positionne au premier rang mondial concernant la part d'électricité d'origine nucléaire.

En contrepartie de l'énergie produite, le nucléaire engendre des déchets radioactifs qui doivent être catégorisés, traités, conditionnés et enfin stockés selon leur degré d'activité et leur décroissance radioactive. La France a fait le choix de retraiter le combustible usé afin d'en extraire les éléments énergétiquement valorisables tels que l'uranium et le plutonium (environ 96 % du combustible usé), permettant la fabrication à nouveau de combustible et d'électricité. En revanche, les 4 % du combustible usé restant sont composés d'actinides mineurs (AM) et de produits de fission (PF). Ils sont considérés comme des déchets ultimes. Bien que leur volume ne représente qu'une faible proportion du volume total des déchets nucléaires, ces déchets ultimes concentrent 96 % de la radioactivité totale qu'il est alors indispensable de maîtriser.

Dans cette optique, le choix de la France s'est porté sur un procédé visant à vitrifier ces déchets ultimes c'est-à-dire les immobiliser dans une matrice de verre. En effet, après plusieurs années de recherche, les verres borosilicatés se sont révélés être les plus aptes pour confiner de façon sûre et durable les radionucléides constitutifs de ces déchets, et ce à l'échelle atomique.

Un aspect important lors de la production des colis de déchets concerne l'incorporation des radionucléides dans la matrice de verre. A cet effet, plusieurs procédés de vitrification ont été développés visant à améliorer cette incorporation en termes de volume et de rendement. Récemment, un procédé, déjà employé dans l'industrie verrière, a été développé et adapté à la vitrification des déchets nucléaires. En plus de répondre aux exigences en termes de productivité, ce procédé, dit du creuset froid, présente de nombreux autres avantages. Basé sur le principe d'induction, des courants électriques, créés par un champ magnétique à haute fréquence, circulent directement dans le bain de verre en fusion du fait de ses bonnes propriétés de conduction électrique. Par ailleurs, la circulation d'eau dans les parois du creuset entraîne la formation d'une couche de verre solide au contact de celles-ci dans le gradient de température ainsi créé. Cette couche de verre solide, appelée autocreuset, joue à la fois le rôle d'isolant électrique (le verre étant un matériau isolant à l'état solide) mais sert également de barrière thermique et anticorrosive. Grâce à ce principe, des températures plus élevées sont atteignables permettant potentiellement la vitrification de déchets plus variés et plus corrosifs tout en préservant le creuset des éventuelles agressions rencontrées dans d'autres procédés. Afin de maîtriser le fonctionnement de ce procédé technologique, des modélisations ont été développées. Ces modélisations sont basées sur des équations empiriques certaines étant parfois simplifiées suivant les cas de figure. Parmi ces modélisations, le comportement du bain de verre vis-à-vis du champ électromagnétique fait appel aux équations de Maxwell dont une simplification connue sous le nom d'approximation des régimes quasi stationnaires (ARQS) permet de négliger les phénomènes capacitifs devant les phénomènes ohmiques. Les variables concernées par cette approximation sont respectivement la permittivité diélectrique et la conductivité électrique, propriétés intrinsèques des matériaux. Associées aux mouvements des porteurs de charges, l'étude de ces propriétés se révèle être d'une grande importance dans la compréhension et la modélisation du procédé en creuset froid.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons donc au transport des charges électriques à l'origine de ces propriétés à travers l'étude de verres d'intérêt nucléaire. La démarche adoptée s'est développée autour de deux axes principaux.

Tout d'abord, des verres complexes de type verre de conditionnement de PF et vitrocristallin élaborés sur le Prototype Evolutif de Vitrification (PEV) de Marcoule, représentation en inactif du creuset froid, sont étudiés. Plus précisément, des morceaux d'autocreuset sur lesquels une couche supplémentaire de verre figé se forme généralement suite à la dernière coulée en conteneur, le tout formant un reliquat de verre, sont récupérés en fond de four à l'issue d'une campagne d'essai puis caractérisés. Du fait du gradient thermique imposé entre les parois refroidies et le verre en fusion, les autocreusets se situent dans des zones où sont susceptibles de se former des phases cristallisées. Les reliquats des verres complexes vitrocristallin et de conditionnement de PF sont alors couramment décrits comme étant la superposition de trois strates principales. Des échantillons prélevés au sein de chacune des strates de reliquat pour ces deux verres sont analysés par des caractérisations microstructurales (analyses thermiques, DRX, MEB) et des mesures électriques (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces reliquats de verres n'ayant jamais été étudiés du point de vue de leur comportement électrique, le but de cet axe de recherche est principalement d'apporter des premières données de conductivité électrique et de permittivité diélectrique et de vérifier les capacités isolantes de chacune des strates de reliquat. Ainsi cela permet de vérifier d'une part la pertinence de négliger les effets capacitifs au sein des autocreusets et donc de valider d'autre part l'application de l'ARQS dans les modélisations électromagnétiques du procédé. Pour terminer, l'étude en température et en fréquence permise par les techniques de spectroscopies d'impédance électrochimique couplée aux caractérisations microstructurales serviront à apporter des premiers éléments de compréhension sur le transport des charges électriques au sein de ces verres complexes aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. Cependant, la complexité de ces verres en termes de composition chimique et de microstructure nous a incités à recourir à l'étude de verres de compositions simplifiées pour faciliter l'interprétation des résultats et la compréhension des phénomènes de déplacements de charges responsables des propriétés électriques.

Par la suite, deux séries de verres simplifiés ont alors été élaborées. A partir d'une matrice commune formée de 4 oxydes ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$), un cinquième oxyde est ajouté dans chacune des deux séries de verres afin d'être représentative des deux verres complexes vitrocristallin et verre de conditionnement de PF vis-à-vis de leur composition et de leur microstructure, le but étant également de former des hétérogénéités de natures différentes et d'évaluer leur influence sur les propriétés électriques. Le verre vitrocristallin est caractérisé par une importante concentration d'oxyde de molybdène apporté par les solutions de PF associées à la filière uranium naturel graphite gaz (UNGG). La série de verre représentative consiste donc à se rapprocher de la microstructure de ce verre en ajoutant à la matrice à 4 oxydes (notée M_0) de l'oxyde de molybdène MoO_3 en concentration croissante, la série de verre ainsi élaborée et caractérisée est nommée M_x . Par ailleurs, deux scénarios de refroidissement sont appliqués sur cette série M_x afin d'obtenir des échantillons dans lesquels la formation de cristallisations est plus ou moins favorisée. Le verre de conditionnement de PF quant à lui se présente sous la forme d'un verre homogène dans lequel sont dispersées des particules insolubles appartenant à la famille des platinoïdes apportées via les solutions de produits de fissions issus du retraitement des combustibles usés de PF. Ces platinoïdes correspondent à des billes d'alliages composées de palladium et de tellure PdTe ainsi que des particules d'oxyde de ruthénium sous forme d'aiguilles RuO_2 . La série de verre associée au verre de conditionnement de PF consiste donc à ajouter à la matrice à 4 oxydes (notée R_0 et identique à M_0) de l'oxyde de ruthénium en différentes proportions.

L'étude successive par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et analyses thermiques de la microstructure des échantillons de ces deux séries de verres permet d'observer les modifications apportées par l'ajout de MoO_3 et de RuO_2 . Les caractérisations électriques réalisées par la suite sur des échantillons solides et liquides mettent également en évidence l'impact de ces oxydes sur la conductivité électrique et sur les propriétés diélectriques à l'échelle macroscopique grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique puis de façon locale

sur les différentes phases constitutives des échantillons (matrice et hétérogénéités) via l'utilisation de diverses techniques de microscopie en champ proche (AFM, EFM, C-AFM). La comparaison des propriétés électriques macroscopiques et locales et leur mise en relation avec la microstructure des échantillons complétés par la détermination de la fraction surfacique en cristaux grâce à des analyses d'images et de mosaïques acquises au MEB apportent une description détaillée des mouvements des porteurs de charges électriques au sein de ces verres simplifiés. L'ensemble des liens microstructure-compositions-propriétés électriques établis sur les échantillons des verres simplifiés des séries M_x et R_x , permettent finalement de retranscrire en partie les interprétations qui en découlent à des verres complexes d'intérêt nucléaire tels que les verres vitrocristallin et de conditionnement de PF.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres. Le chapitre I permet d'aborder la problématique des déchets nucléaires en décrivant leur cycle de vie de leurs origines à leur stockage définitif puis d'introduire les enjeux de cette étude axée principalement sur les transports de charges électriques dans les verres de conditionnement des déchets nucléaires. Une étude bibliographique sur les propriétés électriques relatives aux transports de charge est réalisée au deuxième chapitre. Des exemples concrets issus de différents travaux y sont présentés et permettent de mieux appréhender certaines notions relatives à ces phénomènes. Au travers du chapitre III, la description puis les raisons du choix des verres complexes et des compositions des verres simplifiés sont d'abord précisées avant que les techniques d'élaborations et de caractérisations des échantillons soient ensuite décrites. Les deux derniers chapitres constituent la présentation des résultats ainsi que leurs interprétations. Dans un premier temps le chapitre 4 regroupe les résultats obtenus sur des verres complexes. La microstructure et les propriétés électriques et diélectriques des échantillons issus des strates de reliquat de verres sont successivement détaillées et apportent des premiers éléments de réponses au sujet du comportement de ces verres vis-à-vis du champ électromagnétique et du gradient de températures auxquels ils sont soumis dans le cas du procédé en creuset froid. Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit permet finalement d'établir des liens plus concrets entre les propriétés électriques des matériaux et leurs microstructures ainsi que leurs compositions chimiques grâce à la présentation des résultats obtenus sur des verres simplifiés. En guise d'épilogue, une conclusion générale reprend les principaux résultats acquis au cours de cette thèse et ouvre la voie à plusieurs perspectives en termes de compositions de verres à étudier ainsi qu'aux techniques d'analyses à approfondir pour celles déjà utilisées dans cette étude ou à de nouvelles à investiguer.

CHAPITRE I.

LES DECHETS NUCLEAIRES DE HAUTE ACTIVITE : DE LEURS ORIGINES A LEUR MISE EN SURETE

SOMMAIRE

I.1. ORIGINE DES DECHETS NUCLEAIRES.....	9
I.1.i. Les différents types de déchets nucléaires et leur classification.....	9
I.1.ii. Le cycle du combustible	10
I.1.iii. Les déchets nucléaires de haute activité	12
I.2. LA VITRIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES ET LEUR CONDITIONNEMENT.....	12
I.2.i. Contexte historique et problématique : Vers le choix de matrices vitreuses	12
I.2.ii. Les procédés de vitrification employés.....	13
I.2.ii.a) Les procédés de vitrification discontinus	13
I.2.ii.b) Les procédés continus de vitrification.....	13
➤ <i>La vitrification en pot chaud métallique et en four céramique.....</i>	<i>14</i>
➤ <i>La vitrification en creuset froid</i>	<i>15</i>
I.2.iii. Conditionnement et entreposage	17
I.3. VERS LE STOCKAGE EN COUCHE GEOLOGIQUE.....	17
I.3.i. Le Projet Cigéo	18
I.3.i.a) Identification d'une zone favorable au stockage.....	18
I.3.i.b) L'émergence du projet Cigéo et ses perspectives	19
I.3.ii. Le comportement à long terme	20
I.3.ii.a) La résistance à l'auto-irradiation	20
I.3.ii.b) L'altération des verres par l'eau.....	20
I.4. ENJEUX DE CETTE ETUDE	22
CONCLUSION DU CHAPITRE I	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24

TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure I-1. Répartition des réacteurs du parc nucléaire français (©Connaissance des Énergies)</i>	<i>11</i>
<i>Figure I-2. Procédé de vitrification en deux étapes [7].....</i>	<i>14</i>
<i>Figure I-3. Principe du procédé de vitrification en creuset froid [3].....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I-4. Colis standard de verre CSDV [3]</i>	<i>17</i>
<i>Figure I-5. Bloc diagramme géologique 3D du secteur de Meuse/Haute-Marne [11].....</i>	<i>19</i>
<i>Figure I-6. Représentation schématique des principales étapes d'altération d'un verre et de la cinétique correspondante [14]</i>	<i>21</i>

Bien que l'industrie électronucléaire produise, en parallèle de l'électricité, des déchets nucléaires hautement radioactifs, d'autres déchets de provenances diverses possèdent également des propriétés radioactives non négligeables, c'est le cas notamment des déchets issus de certaines activités en hôpitaux, dans des laboratoires de recherches ou universitaires ainsi que d'autres industries non nucléaires. Chaque catégorie de déchets générée doit donc être traitée de façon adaptée.

Nous proposons dans ce premier chapitre de présenter la problématique des déchets nucléaires issus de ces diverses activités, de leur origine à leur gestion. Cette étude s'inscrivant dans le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité, nous insisterons plus particulièrement sur ce type de déchets en décrivant leur cycle de vie de l'extraction du minerai d'uranium jusqu'à leur vitrification, dernière étape avant leur conditionnement indispensable afin d'assurer la sécurité de l'homme et de l'environnement de façon pérenne.

I.1. Origine des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont des déchets dits radioactifs n'étant pas destinés à être utilisés ultérieurement. Ils proviennent principalement de la production d'électricité en centrale nucléaire mais ils se retrouvent également dans d'autres secteurs comme dans les hôpitaux, certains laboratoires de recherche ainsi que d'autres industries non nucléaires.

I.1.i. Les différents types de déchets nucléaires et leur classification

La radioactivité des déchets nucléaires est liée aux radionucléides qu'ils contiennent. Leur dangerosité pour l'homme et l'environnement fait qu'ils doivent être traités de façon spécifique en fonction de cette radioactivité. En France, la gestion de ces déchets est confiée à l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) qui classe cette radioactivité selon deux paramètres :

- Le niveau de radioactivité ou activité : qui dépend du type de radionucléides présents et du rayonnement émis (alpha, bêta ou gamma). L'activité de ces éléments correspond au nombre de désintégration de noyaux d'atomes par unité de temps et s'exprime en Becquerel (Bq). On différencie alors les déchets de haute activité (HA), de moyenne activité (MA), de faible activité (FA) et de très faible activité (TFA) ;
- La période radioactive ou demi-vie : qui correspond au temps nécessaire à la diminution de moitié de l'activité d'un radionucléide. Selon les radionucléides, cette demi-vie peut aller de quelques secondes à plusieurs milliards d'années. Typiquement, un radioélément de période radioactive inférieure à 31 ans est dit à Vie Courte (VC) alors qu'il est dit à Vie Longue (VL) dans le cas d'une période radioactive supérieure. On distingue également des radioéléments à vie très courte (VTC) issus principalement d'activités médicales dont la demi-vie n'excède pas les 100 jours.

D'un point de vue sanitaire et réglementaire, l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) statue sur l'exposition de l'homme aux rayonnements dits ionisants tels que ceux émis par les déchets nucléaires pour se stabiliser. En plus du Becquerel, l'IRSN introduit deux autres grandeurs, le Gray (Gy) et le Sievert (Sv), pour évaluer et quantifier les risques encourus par l'exposition à ces rayons ionisants.

De façon générale, le niveau de radioactivité et la période radioactive permettent à l'ANDRA de classer les déchets nucléaires en 6 catégories auxquelles sont associées des filières de gestion spécifiques.

Les déchets VTC issus des activités hospitalo-universitaire et de la recherche, qu'ils soient TFA, FA ou MA (les déchets HA-VTC n'existent pas), sont gérés par décroissance radioactive sur leur site de production et sont ensuite placés dans des filières de stockages conventionnelles.

Les déchets TFA proviennent essentiellement des activités d'installations nucléaires et de leur démantèlement mais également d'autres industries ou d'anciens sites pollués réhabilités. En France, ces déchets sont conditionnés en big-bags ou dans des casiers métalliques avant d'être stockés en surface au Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires) dans le département de l'Aube. Seule l'Espagne a également opté pour la gestion de ce type de déchets, la plupart des autres pays les considérant comme des déchets conventionnels.

Les déchets FMA-VC regroupent des déchets ayant servi pour la maintenance et le fonctionnement d'installations nucléaires ainsi que des déchets issus d'autres activités (laboratoires de recherche, hôpitaux, universités). Ces déchets solides (gants, vêtements, outils) ou fluides issus de traitements d'effluents (liquides et gazeux) sont compactés pour réduire leur volume puis enrobés dans du ciment dans des conteneurs métalliques ou béton avant d'être stockés en surface dans le Centre de Stockage de la Manche (CSM) jusqu'en 1993 et depuis dans le Centre de Stockage de l'Aube (CSA).

Les déchets FA-VL sont principalement des déchets radifères provenant de l'industrie du radium et du traitement de minéraux par l'industrie chimique (uranium et autres minerais) et des déchets de graphite issus majoritairement des anciens réacteurs de la filière UNGG (gainages de combustibles et déchets de démantèlement). La gestion future de ces déchets en couche géologique peu profonde n'étant pas encore actée (loi Bataille du 28 juin 2006), ils sont en attendant entreposés dans diverses installations telles que celle de Conditionnement et entreposage de déchets radioactifs (CEDRA) à Cadarache dans les Bouches-du-Rhône.

Les déchets MA-VL correspondent en majorité aux structures métalliques utilisées pour entourer le combustible utilisé en centrale telles que les gaines, les coques et les embouts. On retrouve également certains déchets issus d'installations de traitement de ces combustibles ou d'autres composants, hors combustibles, présents dans les réacteurs. Ils contiennent donc une quantité importante de radionucléides présentant une longue période radioactive et leur stockage en couche géologique profonde est envisagé dans le cadre du projet Cigéo présenté dans la partie I.3.i. Dans l'attente d'une décision quant à leur stockage définitif, la plupart de ces déchets est compactée sur leur site de production sous forme de galettes introduites ensuite dans des colis en béton ou en métal. D'autres matrices de conditionnement peuvent être utilisées suivant les caractéristiques des déchets comme des matrices bitumeuses, cimentaires ou vitreuses.

La dernière classe de déchets nucléaires concerne les déchets de Haute Activité (HA). Ils correspondent aux déchets ultimes non réutilisables obtenus à l'issue du traitement des combustibles usés en fin de cycle. Ce cycle, détaillé dans le prochain paragraphe, permet de comprendre pourquoi et en quoi ce type de déchets diffère des catégories précédentes et nécessite la mise en œuvre de moyens particuliers afin de traiter ces déchets HA.

I.1.ii. Le cycle du combustible

En France, la production d'énergie électrique provient à 72,3 % de la filière du nucléaire (chiffres 2016, sources RTE : Réseau de Transport d'Electricité). Cette production est le fruit de plusieurs étapes commençant par l'extraction du minerai d'uranium jusqu'à l'emprisonnement définitif des déchets nucléaires ultimes en passant par la fission nucléaire dans les 58 réacteurs présents en France (Figure I-1). Ces étapes toutes aussi importantes les unes que les autres constituent le cycle du combustible.

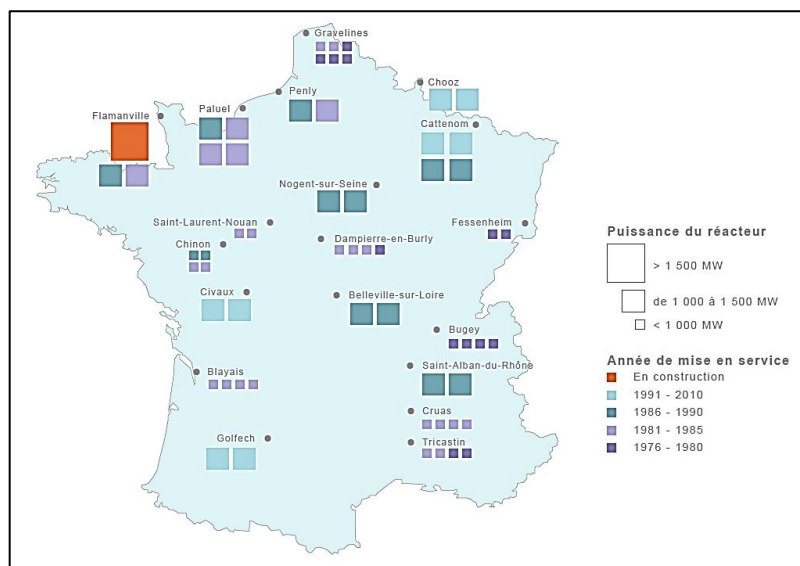


Figure I-1. Répartition des réacteurs du parc nucléaire français (©Connaissance des Énergies)

Dans les réacteurs des centrales nucléaires, le combustible utilisé est l'uranium 235 qui, après fission va produire de l'énergie sous forme de chaleur. L'uranium naturel - minéral extrait de mines souterraines ou à ciel ouvert – est la principale source d'uranium (U^{235} et U^{238}) mais présente une teneur en isotope 235 très faible de l'ordre de 0,7 %. La réaction nucléaire nécessitant des teneurs de 3 à 5 % en U^{235} , un enrichissement de l'uranium naturel doit être effectué.

Après extraction du minéral, une première étape de concentration est effectuée permettant d'obtenir une poudre jaune appelée yellow cake de formule U_3O_8 concentrée à 75 % en uranium. A titre indicatif, 1000 tonnes de minéral sont nécessaires pour produire entre 1,5 et 10 tonnes de concentré uranifère qui doit ensuite être purifié puis enrichi. Pour ce faire, deux étapes successives sont réalisées : l'hydro-fluoration et la fluoration [1]. La première étape débute par une purification/raffinage qui consiste à mettre en solution le concentré d'uranium dans de l'acide nitrique afin d'obtenir du nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ [2]. C'est cette solution qui est purifiée dans des colonnes de purification par échange avec un solvant extractant : du phosphate tributylque (ou tributylphosphate : TBP). Avant l'hydro-fluoration, la solution d'uranium purifiée est concentrée par injection d'ammoniac gazeux afin d'obtenir du diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$, calciné ensuite à 500 °C en trioxyde d'uranium UO_3 puis réduit en dioxyde d'uranium UO_2 . Enfin, le dioxyde d'uranium est passé sous un flux gazeux d'acide fluorhydrique pour être transformé en poudre de tétrafluorure d'uranium UF_4 . La seconde étape vise à transformer l' UF_4 en hexafluorure d'uranium UF_6 . Elle est réalisée par addition de fluor gazeux dans un réacteur à flamme. L' UF_6 étant sous forme gazeuse à 56 °C et pression atmosphérique, il va pouvoir facilement être enrichi soit par ultracentrifugation c'est ce qui est utilisé par le groupe Urenco (Allemagne, Pays-Bas et Grande-Bretagne) et récemment en France dans l'usine Georges Besse 2 du site du Tricastin, soit par diffusion gazeuse, procédé basé sur la différence de masses entre les molécules d'hexafluorure d'uranium 235 plus légères et d'hexafluorure d'uranium 238 plus lourdes, qui, sous l'influence d'une forte pression, vont traverser plus ou moins aisément des membranes percées. Ce procédé d'enrichissement est également utilisé en France dans l'usine Eurodif de Tricastin dans laquelle l'opération est répétée plus d'un millier de fois afin d'enrichir suffisamment l'uranium en isotope 235. L'hexafluorure d'uranium appauvri est lui stocké en vue d'être utilisé ultérieurement sous forme de combustible MOX (Mixed Oxide Fuel, voir par ailleurs).

Par la suite, l'uranium enrichi est pressé puis fritté sous la forme de pastilles d'environ 7 grammes qui sont placées dans des gaines de zircaloy (alliage de zirconium), le tout formant les crayons de combustibles visant à produire l'énergie électrique, ce combustible est dénommé UO_2 . A titre d'exemple, les plus petits réacteurs français produisant environ 900 Mégawatt (MW) sont composés de 157 assemblages comprenant chacun 500 kg d'uranium, chaque assemblage étant constitué de 264 crayons eux-mêmes composés de 265 pastilles d'uranium. Les assemblages de

combustibles sont chargés dans les cœurs de réacteurs où ils sont soumis à un important flux de neutrons provoquant la fission nucléaire des noyaux d'uranium 235. En plus de l'énergie délivrée sous forme de chaleur permettant, via deux circuits de refroidissement, la mise en fonctionnement des turbines et de l'alternateur pour produire l'électricité, la fission engendre également des produits de fissions (PF) et d'autres neutrons pouvant à leur tour casser d'autres noyaux et amorcer une réaction en chaîne. En parallèle, l'uranium 238 peut capturer un neutron et se transformer en uranium 239 qui par rayonnement bêta devient du neptunium 239 lui-même transformé par ce même rayonnement en plutonium 239. Le plutonium 239 étant un élément fissile tout comme l'uranium 235, il crée également de l'énergie et d'autres neutrons ainsi que des PF. Parfois, les noyaux d'uranium 235 et de plutonium 239 ne subissant pas de fission, peuvent capturer des neutrons et se transformer, à l'image de l'uranium 238, en des noyaux plus lourds appelés transuraniens ou encore actinides mineurs (AM) dont les principaux sont les isotopes du neptunium, de l'américium et du curium.

I.1.iii. Les déchets nucléaires de haute activité

A la fin de son séjour en réacteur, le combustible utilisé est encore composé de 95 % d'uranium et 1 % de plutonium hautement énergétiques donc revalorisables. Les 4 % restants correspondent à des PF et AM représentants des déchets dits ultimes de haute activité. Après avoir été retiré du cœur du réacteur, le combustible utilisé est placé en piscine de refroidissement à proximité du site du réacteur dans un premier temps puis transporté à l'usine de traitement de La Hague en Normandie. Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) mis en place à La Hague permet de récupérer d'un côté l'uranium et le plutonium par extraction-dés extraction sous forme de nitrates purifiés et les PF et AM de l'autre. L'uranium et le plutonium sont ensuite séparés par réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) moins extractible par le TBP. L'uranium de retraitement (URT) peut être réenrichi par le même procédé que celui de l'uranium naturel initial afin d'obtenir un uranium de retraitement après enrichissement (URE) et être remis en circulation dans le cycle du combustible initial, le plutonium quant à lui est mis sous la forme d'oxyde et assemblé à de l'uranium appauvri dans l'usine Orano Melox dans le Gard pour fabriquer le combustible MOX. Après passage en réacteurs, les produits de retraitements (URE et MOX usés) sont entreposés en piscine dans l'optique d'une utilisation dans les générateurs de quatrième génération. Malgré leur faible représentation du combustible utilisé et du volume total des déchets radioactifs français (environ 4 % et 0,2 % respectivement), les déchets ultimes sont caractérisés par leur forte radioactivité qui rassemble 96 % de la radioactivité totale qui doit par conséquent être maîtrisée afin d'éviter toute contamination de l'homme et de l'environnement. Il a été décidé de conditionner ces déchets par des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années et décrits au paragraphe suivant.

I.2. La vitrification des déchets nucléaires et leur conditionnement

I.2.i. Contexte historique et problématique : Vers le choix de matrices vitreuses

Les recherches menées au CEA au sujet du devenir des solutions de produits de fissions - déchets de haute activité à vie longue (HAVL) – depuis les années 60, ont montré que le verre constitue un matériau de référence pour le confinement des déchets nucléaires HAVL. Les solutions de PF, préconcentrées et stockées dans des cuves en acier inoxydable refroidies, présentent une complexité physico-chimique importante. Cette complexité se retrouve notamment dans la composition chimique comprenant une grande variabilité d'éléments dont les PF et AM. De plus, les exigences de sûreté en termes d'entreposage et de stockage impliquent que le matériau de confinement doit présenter des caractéristiques très particulières afin de répondre à un tel cahier des charges.

Grâce à la structure désordonnée de son réseau vitreux, le verre peut incorporer un grand nombre d'éléments à la suite de la double étape de calcination-vitrification des déchets, tout en conservant ses propriétés physico-chimiques [3]. Les verres alumino-borosilicatés ont été retenus par la France afin de conditionner les solutions de PF issues du traitement des combustibles nucléaires usés. Il s'agit d'un conditionnement à l'échelle atomique pour lequel les radionucléides participent à la structure du verre. En fonction des solutions à traiter, la composition de la fritte de verre est adaptée afin d'obtenir les propriétés physico-chimiques satisfaisantes lors de l'élaboration (viscosité, densité, propriétés thermique et électrique, ...) et à plus long terme (stabilité thermique, durabilité chimique et tenue à l'auto-irradiation par les radionucléides emprisonnés). Dans le cas des solutions de traitement des combustibles VERRE DE CONDITIONNEMENT DE PF issues des REL (Réacteurs Eau Légère), le verre actuellement produit à l'usine de La Hague, référencé R7T7, peut incorporer jusqu'à 18,5 % massiques de PF + AM et permet l'obtention d'un verre homogène, à l'exception des platinoïdes (Ru, Rh et Pd), insolubles dans la matrice vitreuse. Toutefois, l'existence de nouveaux combustibles implique différentes concentrations en PF et AM avec une tendance générale à l'augmentation. C'est le cas notamment des combustibles dits à Haut Taux de Combustion (HTC) envisagés présentant un enrichissement en ^{235}U à 4,9 % pour lesquels des verres de conditionnement à Haut Taux d'Incorporation (HTI) peralcalins et peralumineux sont à l'étude [4-6]. Les procédés de vitrification doivent donc être adaptés à ces évolutions tout en gardant une faisabilité technologique pour pouvoir être exploités en zone de haute activité.

I.2.ii. Les procédés de vitrification employés

Les procédés de vitrification consistent en une première étape de calcination entre 100 °C et 400 °C qui permet de transformer les solutions de PF en calcinât qui réagit ensuite avec de la fritte de verre lors d'une seconde étape de vitrification effectuée entre 1050 °C et 1300 °C en fonction des caractéristiques du déchet et du procédé employé. Initialement réalisées séquentiellement au travers de procédés discontinus développés dans les années 60, ces deux étapes ont par la suite été conduites de façon continue afin d'augmenter les cadences de production de colis vitrifiés.

I.2.ii.a) Les procédés de vitrification discontinus

Les programmes de recherches et de développement de procédés permettant la vitrification des solutions de PF ont été entrepris en France par le CEA et ont abouti dès 1964 à la mise en œuvre de deux premières installations dans l'Atelier Pilote de Marcoule (APM) dans le Gard. La première installation nommée GULLIVER a fonctionné entre 1964 et 1967 et permettait la réalisation des étapes de calcination et vitrification dans un creuset en graphite chauffé dans un four à résistances. Après refroidissement, une galette de verre d'environ 4 kg était obtenue. Durant sa mise en service, l'installation GULLIVER a permis la fabrication de 50 galettes équivalentes à 250 litres de solutions vitrifiées. La seconde installation, PIVER, a permis de vitrifier 25000 litres de solution entre 1968 et 1980 grâce à un creuset en Inconel chauffé par induction à la sortie duquel le verre en fusion était coulé dans des conteneurs. Au total, 176 conteneurs de 70 kg de verre ont été élaborés dont 164 pour le confinement de PF issus des combustibles usés de type SiCrAl de la filière UNGG et 10 conteneurs de confinement de PF provenant de combustibles oxydes utilisés dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) Phénix.

Du fait de leur faible productivité, ces deux procédés n'ont pas été utilisés à l'échelle industrielle mais ont permis au CEA, surtout dans le cadre de PIVER, de valider certaines avancées comme la vitrification en pot métallique chauffé par induction ou le système de coulée en conteneur et de développer, dès les années 70, des procédés continus de vitrification.

I.2.ii.b) Les procédés continus de vitrification

Dans les procédés continus de vitrification, les étapes de calcination et vitrification sont réalisées dans deux éléments séparés (Figure I-2). Le calcinateur, tube tournant chauffé par un four à résistances, reçoit les solutions nitriques de PF qui vont être transformés en oxydes. Du fait de sa légère inclinaison, le calcinât présent dans le four rotatif va tomber petit à petit par gravité dans le four de vitrification pour la seconde étape du procédé. Au calcinât est ajoutée la fritte de verre

en tant qu'adjuvant de vitrification dans un four de fusion porté à haute température. Le mélange vitrifiable est ensuite coulé dans des conteneurs par charges successives de 200 kg, chaque conteneur pouvant accueillir 2 charges de 200 kg avant d'être scellé par un couvercle soudé.

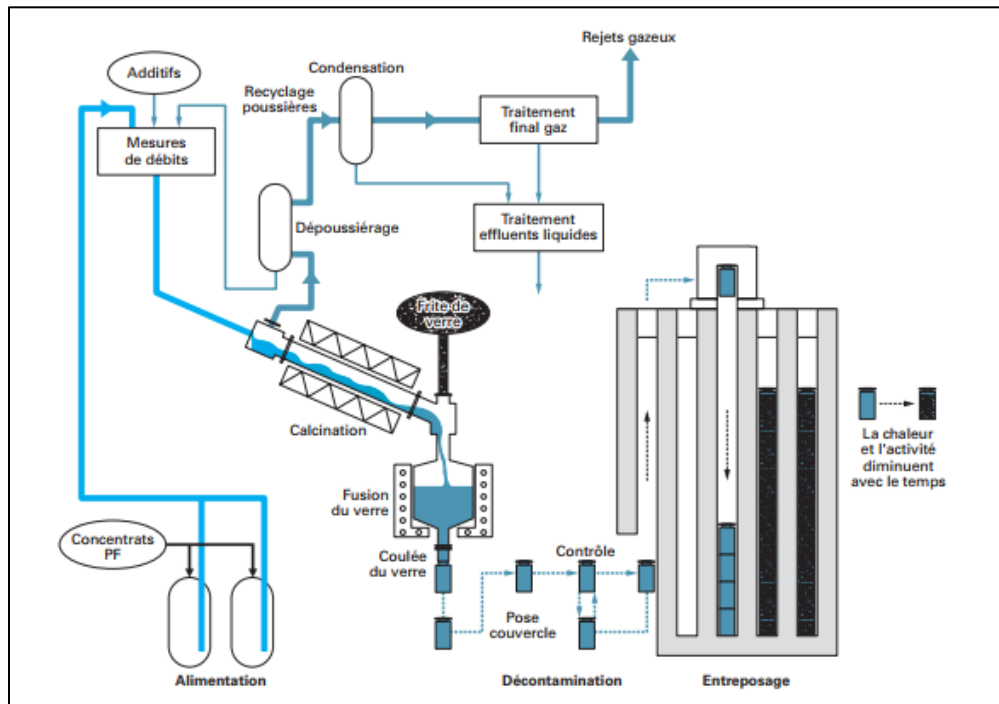


Figure I-2. Procédé de vitrification en deux étapes [7]

Parmi les procédés continus actuellement utilisés, trois technologies ont été développées et se distinguent au niveau du fonctionnement de leur four de fusion. La vitrification en pot chaud est réalisée par chauffage du creuset par opposition à la vitrification en four céramique utilisant des électrodes de chauffage ainsi que la vitrification en creuset froid, technique récemment développée et basée sur un chauffage de la charge de verre par induction qualifiée de chauffage direct.

➤ La vitrification en pot chaud métallique et en four céramique

Le procédé de vitrification en pot métallique chauffé par induction présente l'avantage d'être de petite dimension et facilite donc sa manutention en cellule blindée de haute activité. Il permet également de limiter les quantités de PF et donc de déchets générés. En revanche, la capacité de production de colis vitrifiés en est naturellement réduite. Ce procédé a tout d'abord été mis en place en 1978 à l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM). Aujourd'hui arrêté et en phase de démantèlement, l'AVM a permis de vitrifier les produits de fissions provenant de l'ancienne usine d'extraction du plutonium (UP1) associée aux réacteurs G1, G2 et G3 de la filière UNGG également mis à l'arrêt définitif. La technologie du pot chaud a ensuite été transférée dans les ateliers R7 et T7 à l'usine de La Hague en 1989 et 1992 où les solutions de PF provenant des usines UP3 et UP2 sont vitrifiées. D'un point de vue technique, les chaînes de vitrification actuelles des ateliers R7 et T7 sont composées d'un calcinateur rotatif à résistances électriques solidifiant les solutions de PF à une température de 400 °C et d'un four métallique de forme ovoïde chauffé par induction grâce à des courants électromagnétiques à 1100 °C. Du fait de la rotation et de l'inclinaison du calcinateur, le calcinât produit va pouvoir migrer vers l'extrémité inférieure du tube métallique et être transféré au four de fusion alimenté d'autre part en fritte de verre. Le pot de fusion présente des dimensions de 1400 mm pour sa hauteur, 1000 mm pour son grand axe et 350 mm pour son petit axe et est équipé de thermocouples internes et externes contrôlant la température ainsi que des bulleurs auxquels a été ajouté un agitateur mécanique pour assurer l'homogénéisation du mélange. Aujourd'hui, ce procédé est également utilisé au Royaume-Uni dans l'usine WVP de Sellafield ainsi qu'en Inde dans une version discontinue similaire à l'installation PIVER.

D'autres pays ont opté pour un procédé utilisant un creuset en céramique en se basant sur l'expérience avancée de l'industrie verrière. Dans ce type de four permettant d'atteindre des températures de 1150 °C, le chauffage est réalisé par effet Joule grâce à des courants circulant dans le matériau en fusion, électriquement conducteur, mis en contact de deux électrodes. Les électrodes sont suppléées par des résistances électriques notamment pour permettre le chauffage de la première charge de verre lors du démarrage du four. L'alimentation en solution de produits de fission est réalisée directement dans le creuset en céramique et permet de s'affranchir de l'étape de calcination qui est réalisée à la surface du bain de verre en fusion. Ce procédé a tout d'abord été mis en place à partir de 1985 sur la ligne de vitrification PAMELA de Dessel en Belgique avant d'être arrêté en 1991 tout comme l'installation WVDP dans l'état de New-York aux Etats-Unis ayant fonctionné entre 1996 et 2001. Par la suite, d'autres installations reposant sur ce principe ont été mises en œuvre et fonctionnent encore aujourd'hui, c'est le cas par exemple en Russie sur le site de Mayak depuis 1987, à Tokai au Japon dans l'installation TVF démarrée en 1995 et plus récemment à Karlsruhe en Allemagne sur l'installation VEK depuis 2008.

Même si ces deux procédés ont connu des développements remarquables depuis leur utilisation pour vitrifier les déchets nucléaires comme l'augmentation de la productivité et du taux d'incorporation, ils présentent néanmoins certaines limites, notamment en termes de durée de vie des pots de fusion et de température, où une élévation de cette dernière permettrait d'augmenter la teneur en déchets dans le verre. Les creusets en céramiques restent limités à des productivités de 40 kg/h en raison de la calcination des PF réalisée à la surface du verre fondu créant une couche refroidie qu'il est nécessaire de contrôler. Les températures d'élaborations sont nettement inférieures à celles utilisées dans l'industrie verrière du fait de l'incompatibilité des matériaux constitutifs de certains éléments du procédé comme les électrodes qui ne permettent pas d'aller au-delà de 1150 °C. Un dernier verrou concernant ces procédés correspond aux compositions de certains verres qui lui confèrent des propriétés corrosives et visqueuses pouvant accroître l'usure des creusets ou rendre difficile la coulée dans les conteneurs.

Toutes ces limites ont incité le CEA, en collaboration avec Orano, à réfléchir en parallèle à une nouvelle technologie. Après plus de 25 ans de recherche et de développement, c'est au cours de l'année 2010 que la vitrification en creuset froid démarre en actif dans un des ateliers de vitrification de l'usine de La Hague.

➤ La vitrification en creuset froid

La technologie du creuset froid est novatrice dans le sens où les courants induits, à l'origine du chauffage, ne circulent pas dans les parois du creuset (cas de l'induction indirecte des pots métalliques) mais directement dans la charge fritte + calcinât. Le verre à l'état solide (i.e. à température ambiante) étant isolant électrique, une phase d'amorçage est nécessaire afin d'initier l'induction. Elle est réalisée par chauffage, sous l'effet d'un champ électromagnétique, d'un susceptible métallique bon conducteur électrique placé sur une charge initiale de verre. Généralement sous forme d'anneau en titane ou en zirconium, le susceptible piège le champ électromagnétique et s'oxyde en libérant de la chaleur à la charge initiale de verre qui passe alors à l'état liquide et devient conducteur, la dissipation de puissance par effet Joule généré par l'induction suffit ensuite à conserver une température suffisamment élevée pour maintenir le verre en fusion. Pour que les courants induits circulent dans le verre avec un bon rendement, le champ doit être alternatif et présenter une profondeur de pénétration suffisante [8, 9]. Cette pénétration est caractérisée par l'épaisseur de peau électromagnétique notée δ qui dépend de la perméabilité magnétique μ et de la conductivité électrique σ de la charge ainsi que de la pulsation ω ($= 2\pi f$ où f est la fréquence du champ) exprimée par l'équation suivante :

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{2}{\mu\sigma\omega}\right)} \quad (I - 1)$$

Dans le procédé, le creuset refroidi présente un diamètre de 650 mm. L'épaisseur de peau doit donc être du même ordre de grandeur que le rayon du creuset (du fait de la géométrie

symétrique du procédé) soit 325 mm. La fréquence du champ électrique est d'environ 300 kHz pour assurer un bon rendement de l'induction. Concernant le creuset métallique, il est sectorisé afin de laisser passer le champ magnétique dans la charge de verre. La cage de Faraday qu'il représente oblige ainsi les courants induits à se refermer sur la paroi intérieure du creuset. Afin de générer ce champ haute fréquence, un inducteur entourant le creuset est lui-même alimenté par un générateur délivrant la puissance et la fréquence désirées.

Toujours dans l'idée de ne pas chauffer le creuset, une autre particularité de cette technologie réside dans la formation d'une couche protectrice sur les parois du creuset (Figure I-3). Ces dernières sont en effet refroidies par circulation d'eau et il se forme une couche de verre solide, appelée autocreuset, de quelques millimètres d'épaisseur entre la partie chaude (verre en fusion) et la partie froide (parois refroidies) du procédé. En plus de jouer le rôle de barrière thermique, l'autocreuset va également servir d'isolant électrique pour les différentes structures métalliques du four (les parois mais aussi l'agitateur mécanique, les injecteurs, ...) elles aussi refroidies.

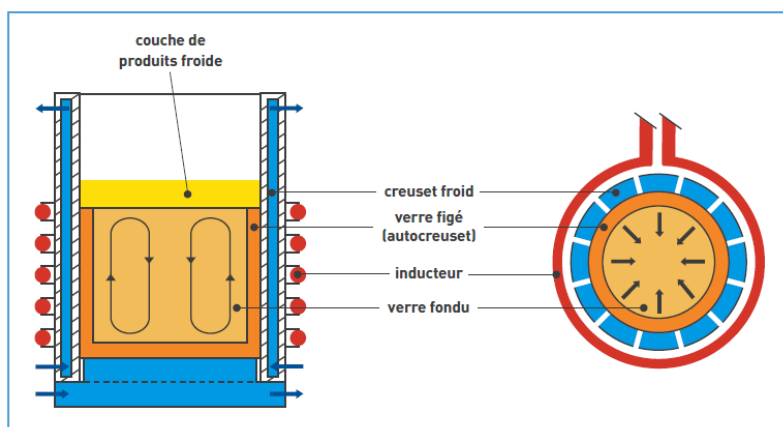


Figure I-3. Principe du procédé de vitrification en creuset froid [3]

Afin d'optimiser le fonctionnement du procédé implanté à l'usine de La Hague, un prototype inactif a été installé sur le site de Marcoule. Représentatif à l'échelle une du creuset froid, le prototype évolutif de vitrification (PEV) contribue grandement à l'amélioration des diverses parties constitutives du procédé. Cette technologie est utilisée dans le domaine verrier ainsi qu'en Russie pour le conditionnement de déchets de moyenne activité.

Grâce à ce procédé, plusieurs améliorations sont ou pourraient être réalisées :

- il est possible d'élaborer des matériaux très corrosifs contre lesquels les parois refroidies sont protégées par l'autocreuset ce qui prolonge la durée de vie des divers éléments métalliques ;
- il est envisageable d'atteindre des températures d'élaboration plus élevées (1200 à 1400 °C) permettant l'augmentation de la capacité d'élaboration actuelle du verre R7T7 ainsi que le développement de nouvelles matrices de conditionnement telles que les verres HTC pouvant incorporer des taux de déchets supérieurs.

Concernant ce deuxième point, la vitrification des solutions de PF issues du traitement des combustibles usés de la filière UNGG est permise grâce au développement d'une matrice vitrocrystalline composée de 12 % massique d'oxyde de molybdène (MoO_3) plus corrosive que les verres de PF classiques et nécessitant des températures de l'ordre de 1230 °C [7]. Les températures plus élevées visées permettent également d'entrevoir la possibilité d'alimenter le calcinât en continu directement à l'état liquide sans passer par l'étape de calcination à l'image de ce qui est fait dans les fours céramiques.

La dernière étape du procédé concerne la coulée de verre dans des conteneurs. Dans la technologie du creuset froid, elle est effectuée via une vanne en métal située dans une sole sectorisée supportant le four puis par un canal de coulée permettant la liaison avec le conteneur le tout étant

refroidi. A la fin de chaque coulée, une quantité suffisante de verre est laissée à l'intérieur du creuset pour maintenir l'induction.

Dans le but de maîtriser le fonctionnement de ces procédés de vitrification et d'améliorer leur compréhension, des simulations numériques ont été entreprises basées sur les principales lois physiques mises en jeu dans ces procédés. Récemment, un couplage magnéto-thermo-hydraulique représentatif des phénomènes régissant le fonctionnement du procédé de vitrification en creuset froid a été développé. La validation de ces modèles passe néanmoins par l'acquisition de données expérimentales au travers de caractérisations de verres obtenus à l'issue d'essais technologiques.

Même si leur fonctionnement est quelque peu différent, les procédés présentés dans ce paragraphe aboutissent tous à la coulée du mélange de verre en fusion et des PF en conteneurs dans lesquels le refroidissement progressif va s'effectuer. L'ensemble matrice de conditionnement et conteneur constitue ce qui est appelé un colis de déchets.

I.2.iii. Conditionnement et entreposage

Dans les ateliers de vitrification R7 et T7 de La Hague, deux charges successives de verre en fusion d'environ 200 kg chacune sont coulées dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire et permettent de conditionner les déchets HAVL. Ces conteneurs sont standardisés (CSDV) avec des dimensions spécifiques (Figure I-4).

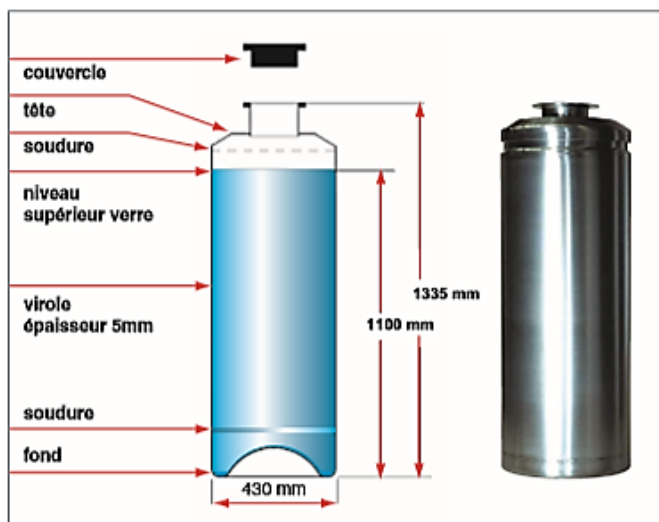


Figure I-4. Colis standard de verre CSDV [3]

Les colis ainsi obtenus sont soit renvoyés aux clients étrangers, soit placés, pour les déchets français, dans des puits ventilés à l'usine de La Hague afin de permettre leur refroidissement. En effet, les radionucléides emprisonnés dans la matrice vitreuse continuent leur stabilisation par décroissance radioactive entraînant un échauffement thermique. Les températures acceptées dépendent de la composition du verre de confinement et sont fixées de telle sorte qu'elles restent suffisamment en deçà de la gamme de température de cristallisation dans le verre. Par exemple, le verre R7T7 produit à La Hague présente une température de début de cristallisation autour de 610 °C, les colis de déchets correspondants sont maintenus à 510 °C. Dans l'attente d'une décision finale dans le cadre du projet Cigéo (voir paragraphe I.3.i), les colis de déchets sont entreposés à proximité des sites de production principalement sur les sites de Marcoule et de La Hague en ce qui concerne les déchets français. Cet entreposage doit durer plusieurs dizaines d'années avant que leur stockage soit effectif et perdure sur une plus longue période.

I.3. Vers le stockage en couche géologique

Contrairement à la majorité des déchets nucléaires (environ 90 % en volume) stockés en surface ou à faible profondeur dans les divers sites de l'ANDRA, les déchets les plus radioactifs

que représentent les déchets MA-VL et HA n'ont pour le moment aucun endroit de stockage définitif. Après plusieurs années de réflexions et de discussions autour de ce sujet majeur, c'est en décembre 1991 que la première loi sur la gestion des déchets nucléaires est adoptée : la loi n° 91-1381 plus communément appelée loi Bataille issue du nom de son rapporteur [10]. Les principales idées qui en ressortent présentées dans l'article 4 de cette loi sont :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets;
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains;
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Les premiers et derniers points ont été confiés au CEA et le deuxième a été attribué à l'ANDRA.

En complément, l'article 4 de cette loi ajoute que :

« A l'issue d'une période qui ne pourra excéder quinze ans à compter de la promulgation de la présente loi, le Gouvernement adressera au Parlement un rapport global d'évaluation de ces recherches accompagné d'un projet de loi autorisant, le cas échéant, la création d'un centre de stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue et fixant le régime des servitudes et des sujétions afférentes à ce centre ».

C'est au terme de ces quinze années de recherches que le projet d'un Centre industriel de stockage géologique (Projet Cigéo) prend forme.

I.3.i. Le Projet Cigéo

I.3.i.a) Identification d'une zone favorable au stockage

A la suite de la loi Bataille, l'ANDRA a été chargée d'identifier, durant les quinze années accordées, des sites potentiels pour l'implantation d'un laboratoire souterrain permettant l'étude des couches géologiques en présences, favorables au stockage de déchets nucléaires. Au vu de leurs propriétés géologiques et de leur proximité géographique, les départements de la Meuse et de la Haute-Marne ont été choisis. Les études réalisées sur l'environnement géologique de la zone Meuse et Haute-Marne ont en effet mises en avant les propriétés avantageuses pour un stockage à long terme [11]. Le bassin parisien dans lequel cette zone est située est caractérisé par une alternance simple de couches sédimentaires de calcaires, de marnes et d'argiles déposées dans un environnement anciennement océanique durant le jurassique moyen et supérieur (entre – 175 et – 145 millions d'années) (voir Figure I-5). Après l'accord donné en 1998 pour la construction du laboratoire souterrain dans cette zone, c'est au cours de l'année 2000 que les travaux débutent sur la commune de Bure dans la Meuse.

A l'issue des quinze années de recherche, le Gouvernement soumet au Parlement un projet de loi adoptée le 28 juin 2006 qui retient l'option du stockage profond réversible pour la gestion des déchets nucléaires HA et MA-VL. Dans le cadre de cette loi, l'ANDRA est chargée de construire un centre de stockage dans la couche géologique d'argile à l'étude dans le laboratoire souterrain de Bure qui est soumis à une demande d'autorisation en 2015 dans l'optique d'une mise en service, si l'accord est donné, en 2025. En 2009, l'ANDRA présente au gouvernement des précisions concernant la construction et le fonctionnement du site ainsi que sur une zone d'implantation de 30 km² nommée ZIRA (Zone d'intérêt pour la reconnaissance approfondie) validée un an plus tard. Le projet Cigéo prend alors forme toujours au travers de diverses études autour du stockage à long terme et de sa technologie surtout en termes de réversibilité.

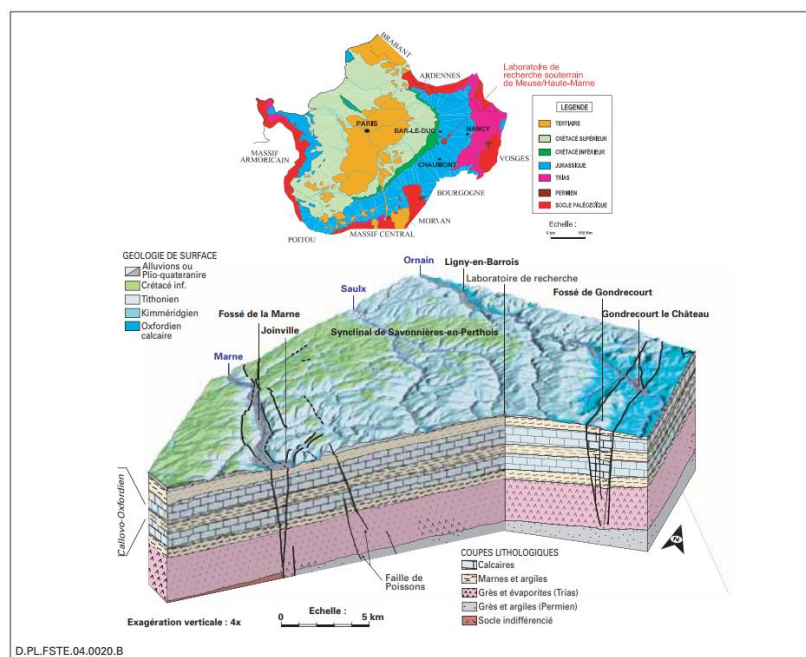


Figure I-5. Bloc diagramme géologique 3D du secteur de Meuse/Haute-Marne [11]

I.3.i.b) L'émergence du projet Cigéo et ses perspectives

La conception industrielle du projet démarre au début de l'année 2012 avec l'aide du groupement Gaiya en soutien jusqu'en 2017 sur les aspects d'architecture, de génie civil et d'organisation du chantier par exemple. Le schéma réalisé est présenté lors d'un débat public organisé en 2013 et précisé, premièrement dans le cadre d'un avant-projet sommaire comprenant un dossier d'options de sûreté remis en 2016 à l'ASN suivi depuis d'un avant-projet définitif prévu pour l'année 2019 aboutissant au dépôt de la demande d'autorisation de création (DAC). La décision au sujet de cette DAC est prévue pour 2022 et sera suivie, si elle est acceptée, de la phase de démarrage de l'installation et de la construction initiale en 2025.

Sur le plus long terme, l'ANDRA a créé un calendrier prévisionnel concernant le projet Cigéo et son évolution [12]. Celui-ci dépend bien évidemment des résultats obtenus lors des différentes phases réalisées en amont. A partir de 2025 et jusqu'en 2030, date prévue pour la mise en service du site, le creusement des premières galeries et des premiers essais de stockage de colis inactifs vont être effectués. A la suite de cette période de tests, la phase industrielle pilote va se poursuivre de façon progressive par des essais de stockage avec des colis de déchets radioactifs jusqu'en 2035. Après un bilan de la phase industrielle pilote, l'autorisation d'une mise en service complète marquera le début de l'exploitation et de la construction progressive du site de stockage. Cette exploitation, prévue pour être réversible sur une durée d'au moins 100 ans en accord avec la demande du Parlement formulée en 2006, pourra être définitivement fermée à la suite de l'établissement d'une loi prévue aux environs de 2150. Si elle est adoptée, cette fermeture sera suivie d'une période de surveillance.

Le stockage profond et sa zone d'accueil ont été proposés après de longues années de recherches et de discussions. Sous réserve d'acceptation, cette voie semble être la mieux engagée à l'heure actuelle afin d'accueillir les colis de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue. Les propriétés de la couche géologique étudiées dans le cadre du projet Cigéo viennent s'ajouter aux propriétés du conteneur métallique et de la matrice vitreuse en tant que barrières de protection contre l'intrusion de l'eau et contre la migration des radionucléides. Cette ultime barrière fait d'ailleurs l'objet de nombreux sujets d'études depuis plusieurs années car les scientifiques sont certains que l'eau parviendra tôt ou tard à entrer au contact du verre de confinement après avoir franchi et corrodé les deux premières barrières. Ce phénomène, qualifié d'altération du verre ou lixiviation, dépend également de l'irradiation causée par les radionucléides sur la matrice vitreuse elle-même, on parle alors de phénomène d'auto-irradiation ainsi que sur l'environnement extérieur

du colis qui crée, par radiolyse, des composés chimiques potentiellement agressifs [3, 7]. L'entrée en contact de l'eau souterraine avec le verre n'étant prévue qu'après une très longue période de stockage, des expériences particulières et des modèles de simulations sont utilisés afin de prédire le comportement à long terme des verres de conditionnement.

I.3.ii. Le comportement à long terme

I.3.ii.a) La résistance à l'auto-irradiation

Dès leur conditionnement dans la matrice vitreuse via l'étape de vitrification jusqu'à leur relâchement dans l'environnement géologique où ils seront potentiellement stockés, les radionucléides, de nature instable, vont se désintégrer. De par la formation des noyaux fils plus stables et surtout d'autres particules sous forme de rayonnements énergétiquement non nuls, les propriétés de la matrice sont modifiées car la perte d'énergie de ces particules s'effectue par interaction avec les atomes du verre de façon inélastique ou élastique. Afin de quantifier l'impact de cette auto-irradiation, différentes études ont été réalisées principalement au CEA avec comme principale problématique la prise en compte de l'échelle des temps pour représenter au mieux le comportement à long terme, typiquement sur plusieurs centaines de milliers d'années [3]. Ces études concernent principalement la caractérisation de verres inactifs soumis ou non à des irradiations externes, des verres dopés en éléments radioactifs de périodes courtes ainsi que des études par modélisation atomique de dynamique moléculaire.

Au travers des investigations menées, les effets de l'auto-irradiation ne montrent pas de réels risques de détérioration de la matrice vitreuse. Cependant, une modification du milieu environnant par irradiation, notamment de l'eau souterraine qui à terme entrera en contact avec la matrice, peut contribuer aux mécanismes et cinétiques de l'altération du verre. Cet axe de recherche fait également partie des préoccupations du CEA et de l'ANDRA qui étudient depuis plusieurs années ces phénomènes d'altération autant d'un point de vue phénoménologique que cinétique.

I.3.ii.b) L'altération des verres par l'eau

Les phénomènes d'altération par l'eau des verres dédiés au stockage géologique des déchets nucléaires se manifestent par une succession de mécanismes dont les cinétiques dépendent de nombreux paramètres (pH, température, composition du verre et de la solution, ...). Comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'irradiation participe également à l'altération du verre soit par radiolyse entraînant la formation de composés chimiques potentiellement malsains pour l'intégrité de la matrice, soit par auto-irradiation qui fragilise alors le matériau et le rend plus vulnérable.

Au contact de l'eau, les principaux mécanismes observés lors de l'altération du verre sont : les échanges d'ions ou interdiffusion, l'hydrolyse, la recondensation et la formation de phases secondaires [3, 13-15].

D'un point de vue cinétique, ces mécanismes dépendent de nombreux paramètres physico-chimiques qui complexifient grandement leur compréhension. Néanmoins, il est possible de représenter cette cinétique d'altération de façon schématique comme illustré sur la Figure I-6. Dans le cas des verres nucléaires, les vitesses d'altération sont souvent estimées grâce au bore qui n'entre en jeu dans aucun des mécanismes décrit précédemment, il représente l'un des traceurs d'altération les plus efficaces.

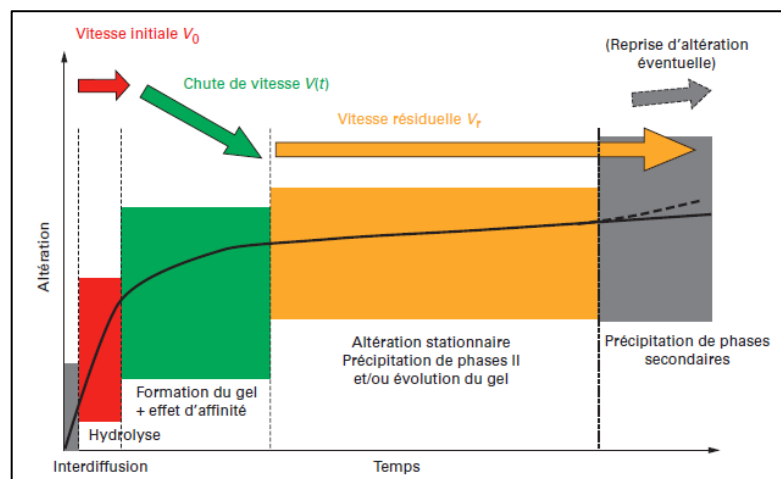


Figure I-6. Représentation schématisée des principales étapes d'altération d'un verre et de la cinétique correspondante [14]

Dans un premier temps, l'interdiffusion, d'abord rapide, décroît du fait de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de verre hydraté qui limite les transports des espèces. La vitesse de diffusion des espèces est alors proportionnelle à la racine carrée du temps $\sqrt{t}$. Le mécanisme d'hydrolyse qui se produit ensuite en parallèle devient prépondérant à partir du moment où la dissolution des éléments est congruente c'est-à-dire que la dissolution des éléments est effectuée à la même vitesse. La cinétique d'hydrolyse impose alors une vitesse maximale appelée vitesse initiale notée V_0 . Expérimentalement cette vitesse peut être déterminée grâce à deux dispositifs : un dispositif « Soxhlet » et un dispositif de « test colonne » décrit dans [14]. Successivement, une chute de vitesse est observée liée au ralentissement du mécanisme d'hydrolyse qui s'explique à la fois par une diminution de l'affinité de dissolution du verre et par la formation de la couche passivante du gel d'altération. Ces deux causes sont étroitement liées avec l'augmentation de la concentration en silicium dans la solution bien que les autres éléments soient désormais pris en compte dans certains cas. Ce processus est une étape transitoire dont la durée est déterminante pour la compréhension de l'altération du verre. Il est généralement qualifié et quantifié par des mesures de rapport S/V de la surface de verre et le volume de solution. Ce régime transitoire conduit à une vitesse d'altération dite vitesse résiduelle V_r qui est due à des conditions de saturation de la solution et de la pellicule d'altération. Les réactions sont alors limitées voire inhibées de même que les transports des différents éléments, ces derniers étant à l'origine de la formation de phases secondaires de types phyllosilicates. Enfin, la formation de phases secondaires de types zéolithes entraîne une reprise d'altération par un retour à des conditions favorables pour le mécanisme d'hydrolyse et une diminution des propriétés passivantes du gel. La vitesse de reprise d'altération V_{ru} reste toutefois inférieure à la vitesse initiale d'altération V_0 .

Enfin, il est intéressant de noter qu'en plus des études expérimentales, des travaux de modélisations permettent de compléter ou d'apporter des données supplémentaires. Parmi ces modélisations, on peut citer des simulations atomistiques *ab initio* et « Monte Carlo » permettant d'éclaircir les mécanismes d'hydrolyse et de condensation, des simulations par dynamique moléculaire pour étudier l'effet de l'irradiation sur la structure du verre ainsi qu'un modèle développé au CEA depuis 2008 nommé modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) qui permet de décrire plus précisément les mécanismes d'altération en prenant en compte les effets couplés d'affinité et la diffusion des espèces dans la pellicule d'altération puis en calculant la répartition des espèces entre le verre sain et la couche de verre altérée (comprenant la solution, le gel et les phases secondaires) [16].

Les études menées sur le comportement à long terme des verres nucléaires de confinement permettent d'avoir une vision plus précise des mécanismes ainsi que leur cinétique qui seront à l'origine de l'altération des verres par l'eau souterraine du site de stockage géologique. Bien qu'effective, cette altération s'établit très lentement et les radiations provoquées par les

désintégrations des radionucléides emprisonnés dans la matrice ne détériorent pas ses propriétés de durabilité.

I.4. Enjeux de cette étude

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons aux phénomènes de transports de charges électriques appliqués à l'étape de vitrification en creuset froid. La compréhension de ces phénomènes à l'origine des propriétés de conduction et d'isolation électriques du verre, respectivement en fusion et à l'état solide au niveau de l'autocreuset, est primordiale dans le fonctionnement et le pilotage du procédé. Dans le contexte d'un chauffage par induction électromagnétique tel que celui du creuset froid, une fluctuation de la conduction électrique dans le bain de verre ou une perte du caractère isolant de l'autocreuset peuvent être pénalisantes pour le paramétrage et le bon fonctionnement du procédé. La mesure de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique, propriétés présentées dans le chapitre suivant, a donc été réalisée sur différents verres de compositions complexes et simplifiées. Ces caractérisations ont été effectuées sur une large gamme de température et de fréquence afin de se rapprocher au plus près des conditions d'élaboration de verre en creuset froid. L'effet de la microstructure et de la composition chimique sur ces propriétés est également un axe de recherche important et est abordé dans le cadre de cette thèse au travers d'une étude paramétrique sur des verres simplifiés.

En plus d'améliorer la compréhension des phénomènes de transports de charge au sein des verres utilisés pour le conditionnement des déchets nucléaires, l'acquisition de données expérimentales permet d'alimenter les modélisations électromagnétiques et thermo hydrauliques développées au CEA [8, 17-21]. Dans le cas de ces modélisations, les logiciels Flux® pour les calculs d'induction et Fluent® pour les calculs de la mécanique des fluides et de la thermique permettent par exemple de résoudre respectivement les équations de Maxwell ainsi que celles de Navier-Stokes et de la chaleur [8, 19]. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, des approximations sont effectuées pour simplifier ces équations. Par exemple, des effets capacitifs pouvant se manifester à hautes fréquences ne sont pas pris en compte actuellement dans les simulations pour le calcul de la conductivité électrique (Approximations des Régimes Quasi Stationnaires : ARQS). Un autre enjeu important développé dans le cadre de cette thèse est par conséquent de vérifier la pertinence de négliger ces effets capacitifs quelle que soit la zone considérée dans le creuset principalement vis-à-vis de la température ainsi que de la microstructure et de la composition chimique du matériau.

CONCLUSION DU CHAPITRE I

Le conditionnement des déchets nucléaires, dans une matrice de verre borosilicaté, s'est imposé dans les années 1960 à la suite de nombreuses années d'études menées au CEA ayant prouvé les capacités d'un tel matériau à intégrer à sa structure désordonnée les radionucléides constitutifs des solutions de produits de fission. Ce type de verre répond en effet aux exigences imposées en termes de mise en œuvre industrielle, confrontée par exemple aux problématiques de productivité et de propriétés physico-chimiques pour s'adapter aux procédés employés, ainsi qu'au niveau de son comportement sur le long terme dépendant principalement de sa durabilité chimique, sa stabilité thermique et sa tenue à l'auto-irradiation.

A l'issue de l'étape de vitrification, les colis de déchets, composés du verre de confinement et du conteneur en acier, sont entreposés dans des puits ventilés permettant leur refroidissement. Dans l'attente d'une réponse favorable des autorités de sûreté et des instances gouvernementales concernées au sujet du stockage géologique de ces colis prévu à proximité du laboratoire souterrain d'étude de Bure, des recherches ont été entreprises afin de connaître leur comportement lorsque le verre sera en contact de l'eau. Ces études, principalement consacrées au comportement du verre vis-à-vis de l'eau et des radiations causées par les rayonnements produits par les désintégrations des radionucléides présents en son sein, ont permis de comprendre les différents mécanismes à l'origine de l'altération du verre ainsi que leur cinétique.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans la thématique de la vitrification des déchets nucléaires par le procédé en creuset froid. Ils concernent plus précisément la caractérisation des propriétés électriques des verres et leurs évolutions en fonction de différentes variables telles que la température, la fréquence et la composition. En plus d'apporter des éléments de compréhension sur les phénomènes mis en jeu dans l'évolution des propriétés électriques des verres de confinements, les données acquises expérimentalement serviront à alimenter les modèles mathématiques développés pour simuler le fonctionnement du procédé. Ces propriétés ainsi que leurs évolutions en fonction de différents paramètres sont présentées dans le cadre d'une étude bibliographique dans le chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] COGEMA, Compagnie Generale des Matieres Nucleaires, Conversion de l'uranium, International Nuclear Information System - (INIS-FR--0016), vol. 29, 1996.
- [2] J. Bertin, G. Capus, B. Morel, Raffinage et conversion des concentrés d'uranium, Les Techniques de l'ingénieur (BN3590) (2011).
- [3] B. Bonin, Une monographie de la Direction de l'energie nucléaire: Le conditionnement des déchets nucléaires, 2008.
- [4] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Chimie ParisTech, 2004
- [5] E. Gasnier, Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs, Université d'Orléans, 2013
- [6] V. Piovesan, Relations composition–structure–propriétés des verres peralumineux pour le conditionnement des déchets nucléaires, Université d'Orléans, 2016
- [7] T. Advocat, J.-L. Dussossoy, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, Les Techniques de l'ingénieur (BN3664) (2008).
- [8] L. Jacoutot, Modélisation numérique de phénomènes couplés dans des bains de verre brassés mécaniquement et élaborés en creuset froid inductif, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2006
- [9] E. Sauvage, Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid inductif, Grenoble INPG, 2007
- [10] C. Bataille, loi n° 91-1381 du 30 Décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, Journal Officiel-lois et décrets (1991).
- [11] ANDRA, Dossier 2005: Les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue - Résultats et perspectives, Collection Les Rapports (2005).
- [12] ANDRA, Le journal de l'ANDRA - Edition nationale Automne 2017, n° 28 (2017).
- [13] B. Bonin, Une monographie de la Direction de l'energie nucléaire: La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire, CEA, Éditions du Moniteur (2010).
- [14] R. Isabelle, G. Nicole, Altération par l'eau des verres borosilicatés - Exemple des verres nucléaires, Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement (COR450) (2014).
- [15] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, I. Ribet, Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling, Journal of Nuclear Materials 298(1) (2001) 27-36.
- [16] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, G. Santarini, SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, Journal of Nuclear Materials 380(1) (2008) 8-21.
- [17] L. Jacoutot, E. Sauvage, A. Gagnoud, Y. Fautrelle, P. Brun, J. Lacombe, Strategy of coupling to model physical phenomena within molten glass bath heated by direct induction, Compel-the International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering 27(2) (2008) 369-376.
- [18] E. Sauvage, A. Bonnetier, D. Gautheron, P. Brun, J. Lacombe, Numerical Simulation of Vitrification Processes: Glass Homogeneity by Gas Bubbling Study, Procedia Chemistry 7 (2012) 593-598.
- [19] E. Sauvage, Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid inductif, Grenoble INPG, 2009
- [20] E. Rousset, E. Sauvage, S. Daix, P. Brun, A. Bonnetier, J. Lacombe, Homogénéisation thermique par convection forcée d'un bain de verre fondu chauffé par induction, Congrès Français de Thermique, Vannes, France, 2009.

- [21] G. Barba Rossa, Modélisation multiphysique de l'élaboration de verre en creuset froid, Note Technique CEA - SCDV/NT/2016.09, 2016.

CHAPITRE II.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - LES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES MATERIAUX

SOMMAIRE

II.1. RAPPELS THEORIQUES D'ELECTROMAGNETISME.....	33
II.1.i. De la loi de Coulomb aux équations de Maxwell	33
II.1.i.a) La loi de Coulomb	33
II.1.i.b) Champ électrostatique créé par une charge ponctuelle et par un ensemble de charges	34
II.1.i.c) Notion de potentiel électrostatique et première équation locale du champ électrique	35
II.1.i.d) Théorème de Gauss et seconde équation locale du champ électrique.....	36
II.1.ii. Les équations de Maxwell.....	37
II.1.ii.a) Les équations de Maxwell en régimes variables.....	37
II.1.ii.b) Les équations de Maxwell en ARQS.....	40
II.2. MATERIAUX CONDUCTEURS, SEMI-CONDUCTEURS ET ISOLANTS / DIELECTRIQUES – REECRITURES DES EQUATIONS DE MAXWELL.....	41
II.2.i. Les matériaux conducteurs	42
II.2.i.a) Les conducteurs électroniques : niveaux d'énergie et théorie des bandes	42
II.2.i.b) Les conducteurs ioniques	43
II.2.ii. Les matériaux isolants diélectriques.....	44
II.2.iii. Réécriture des équations de Maxwell dans un matériau quelconque	49
II.3. PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES MATERIAUX, DES VERRES ET DES FONTES D'OXYDES.....	50
II.3.i. La conductivité des matériaux.....	51
II.3.i.a) Conductivité dans les verres et fontes d'oxydes	51
➤ Généralités	51
➤ Effet de la température et de la fréquence sur la conductivité électrique.....	51
➤ Effets d'alcalins et formateurs mixtes.....	54
II.3.i.b) Conductivité dans les verres d'intérêt nucléaire	56
➤ Conductivité ionique et transformation de phases dans les verres nucléaires.....	56
➤ Conductivité électronique dans les verres nucléaires et notion de percolation	57
II.3.ii. Propriétés diélectriques des matériaux	59
II.3.ii.a) Généralités et applications	59
II.3.ii.b) La permittivité diélectrique des matériaux	60
➤ Influence de la température et de la fréquence.....	60
➤ Effet de la composition	63

CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	66
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure II-1. Schéma explicatif des forces (ici attractives) s'exerçant entre deux charges électriques.....	33
Figure II-2. Champ électrostatique créé en un point M par un ensemble de particules [1]. La particule P3 possède une charge q_3 négative et les autres particules P_i possèdent une charge q_i positive	34
Figure II-3. Champ électrostatique créé en un point M par une distribution de charges [1]	35
Figure II-4. Diagrammes des bandes d'énergie dans les différents matériaux	42
Figure II-5. Représentation schématisée des défauts ponctuels [9]	43
Figure II-6. Représentation schématisée des quatre types de polarisation [13]	45
Figure II-7. Evolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence. Modes de relaxations et de résonances correspondants [14]	47
Figure II-8. Représentation schématisée de la dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température et du cation à l'origine du phénomène de conduction [10]	52
Figure II-9. Evolution de σ/T en fonction de $1/T$ pour différents silicates binaires d'alcalins [36].....	53
Figure II-10. Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour un verre borate de sodium de composition 0,2 Na ₂ O-0,8 B ₂ O ₃ (% mol) à gauche [41] et un verre aluminosilicate de calcium de composition 36,2 SiO ₂ -27,1 Al ₂ O ₃ -36,7 CaO (% mol.) à droite [42], à différentes températures	54
Figure II-11. Evolution de σ_{dc}/T en fonction de $1000/T$ pour différents verres boratés : (a)- Li _{1-x} Na _x) ₂ ·B ₄ O ₇ ; (b)- Li _{1-x} Rb _x) ₂ ·B ₄ O ₇ ; (c)- Li _{0,67-x} Na _{0,33} Rb _x) ₂ ·B ₄ O ₇ et mise en évidence de l'effet d'alcalins mixtes sur l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration molaire pour ces différents verres à différentes températures (d) [52]	55
Figure II-12. Evolution de la conductivité à 25 °C et de l'énergie d'activation en fonction de la composition du système : 0.3 Li ₂ S – 0.7 [x GeS ₂ – (1-x) SiS ₂] [48]	56
Figure II-13. Conductivité électrique de la matrice de type R7T7 (FID), et comparaison avec le verre modèle SBN : 55 SiO ₂ – 30 B ₂ O ₃ – 15 Na ₂ O (% massiques) [28]	56
Figure II-14. Représentation de la conductivité sous la forme dérivée en fonction de T d'un verre SBN40 : 38,8 SiO ₂ – 21,2 B ₂ O ₃ – 40 Na ₂ O (à gauche) et d'un verre SBN5 : 61,5 SiO ₂ – 33,5 B ₂ O ₃ – 5 Na ₂ O (à droite) [28].....	57
Figure II-15. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de RuO ₂ dans un verre SBN [28].....	58
Figure II-16. Relation entre P et E pour différents types de diélectriques [5]	60
Figure II-17. Evolution de la partie réelle de la permittivité complexe d'un échantillon de verre borosilicaté en fonction de la fréquence pour différentes températures [18]. Remarque : cette figure issue de l'article d'origine ne présente pas de titre sur l'axe des ordonnées mais il s'agit bien de la partie réelle de la permittivité diélectrique et l'axe des abscisses représentant la fréquence est exprimée en Hz.....	61
Figure II-18. Partie réelle (A) et imaginaire (B) du module électrique complexe expérimental (symboles) et théorique (ligne) pour différentes températures [18].....	62
Figure II-19. Evolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes températures (à gauche) et en fonction de la température pour différentes fréquences (à droite) d'un échantillon de verre borosilicate alcalin [71].....	62
Figure II-20. Variation de la permittivité et de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la fréquence pour des verres xMgO-(20-x)CaO-10Al ₂ O ₃ -20B ₂ O ₃ -50SiO ₂ [74]	64

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau II-1. Résumé des équations de Maxwell dans le vide en régimes stationnaire, quasi-stationnaire et variable</i>	<i>41</i>
<i>Tableau II-2. Caractéristiques de quelques diélectriques [70].....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau II-3. Compositions des échantillons étudiés par X. Zhang et al. [74].....</i>	<i>63</i>

Ce second chapitre consiste en un état de l'art des propriétés électriques et diélectriques des matériaux et plus particulièrement des verres d'intérêt nucléaire. Une première partie constitue un rappel sur les lois de l'électromagnétisme qui régissent les propriétés électriques des matériaux. Elle est suivie par une deuxième partie permettant de classer les matériaux selon leurs propriétés de conduction ou d'isolation électrique. Enfin, une troisième et dernière partie présente des résultats et connaissances déjà acquis sur les propriétés électriques et diélectriques des matériaux et plus particulièrement des verres de types borosilicates.

II.1. Rappels théoriques d'électromagnétisme

La majorité des notions et des équations présentées dans cette première partie sont issues de différents documents (cours, livres) parmi lesquels sont référencés ceux de J. Ferreira [1, 2], J-C. Peuzin et D. Gignoux [3] et R. Coelho *et al.* [4, 5]. Ils permettent de comprendre quelles sont les propriétés des matériaux jouant un rôle dans l'induction électromagnétique.

II.1.i. De la loi de Coulomb aux équations de Maxwell

II.1.i.a) La loi de Coulomb

La matière qui nous entoure est constituée de particules élémentaires : les atomes de charge globale neutre, eux-mêmes constitués de protons et de neutrons qui forment le noyau atomique et d'électrons qui gravitent autour de ce noyau. Les atomes peuvent se charger positivement ou négativement selon qu'ils perdent ou respectivement gagnent un ou plusieurs électrons, on parle alors d'ions. La cohésion de la matière est assurée par une force dite électrique, découverte par Charles Augustin Coulomb en 1785, qui s'installe entre ces ions. En s'intéressant à deux objets sphériques de charge q_1 et q_2 séparés d'une distance r (Figure II-1), Coulomb a prouvé que la force $\vec{F}$ s'exerçant sur chacune des sphères était :

- dirigée selon la droite joignant les deux sphères
- proportionnelle aux produits des charges $q_1 q_2$
- inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges, $1/r^2$

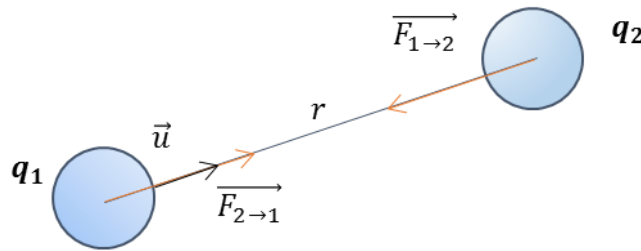


Figure II-1. Schéma explicatif des forces (ici attractives) s'exerçant entre deux charges électriques

Cette force électrique s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{F}_{2 \rightarrow 1} = -\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u} \quad (II-1)$$

où $\vec{F}_{i \rightarrow j}$ représente la force électrique exercée par la charge i sur la charge j (en Newton, N), q_1 la charge qui subit la force électrique de q_2 (en Coulomb, C), q_2 la charge qui applique la force électrique sur q_1 (en C), r la distance entre les deux charges (en mètre, m), $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ la constante de la loi de Coulomb, $k \approx 9 \cdot 10^9$ (N.m².C⁻²), ϵ_0 la constante diélectrique ou permittivité du vide, $\epsilon_0 = 1/36\pi \cdot 10^{-9} \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ (F.m⁻¹) et $\vec{u} = \frac{\vec{r}}{\|\vec{r}\|}$ le vecteur unitaire.

Remarque : Cette loi s'applique pour des particules immobiles et situées dans le vide.

Cette expression permet d'introduire la notion de champ électrostatique exercé par une charge en tout point de l'espace qui sert à introduire les équations de Maxwell.

II.1.i.b) Champ électrostatique créé par une charge ponctuelle et par un ensemble de charges

En reprenant la relation (II - 1) et en considérant que la charge q_1 est placée en un point P, on peut dire que cette charge crée, en tout point M de l'espace, le champ vectoriel $\vec{E}_1$ suivant :

$$\vec{E}_1(M) = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u} \quad (II - 2)$$

avec : $\vec{E}_1(M)$ le champ électrique créé au point M par la charge q_1 (en $V.m^{-1}$), $\vec{u} = \frac{\overrightarrow{PM}}{\|\overrightarrow{PM}\|}$ le vecteur unitaire radial et $r = PM$ la distance entre les points P et M (en mètre, m). De façon plus générale, un champ électrique représente donc une force exercée en un point par unité de charge.

En plaçant une charge q_2 au point M, on retrouve l'expression (II - 1) :

$$\vec{F}_{2 \rightarrow 1} = - \vec{F}_{1 \rightarrow 2} = q_2 \times \vec{E}(M) = q_2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \vec{u} \quad (II - 3)$$

En considérant maintenant un ensemble de N particules de charges q_i situées en P_i , le champ électrostatique créé en un point M satisfait au principe de superposition des forces élémentaires (Figure II-2).

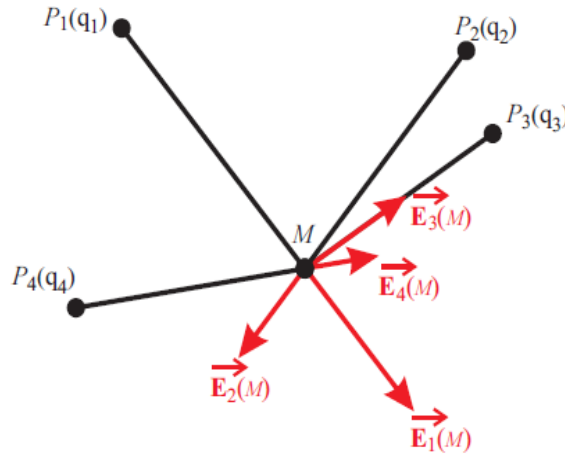


Figure II-2. Champ électrostatique créé en un point M par un ensemble de particules [1]. La particule P_3 possède une charge q_3 négative et les autres particules P_i possèdent une charge q_i positive

Le principe de superposition des forces suivant :

$$\vec{F}(M) = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i = \sum_{i=1}^N \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{r_i^2} \vec{u}_i = q \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{r_i^2} \vec{u}_i = q \vec{E}(M) \quad (II - 4)$$

Entraîne l'expression du champ :

$$\vec{E}(M) = \sum_{i=1}^N \vec{E}_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{r_i^2} \vec{u}_i \quad (II - 5)$$

avec : $\vec{u}_i = \frac{\overrightarrow{P_i M}}{P_i M}$ et $r_i = P_i M$

En réalité, cette expression n'est pas applicable car il est impossible de considérer les particules une à une dans un système macroscopique. Pour pallier cette difficulté, on définit des distributions de charges (Figure II-3).

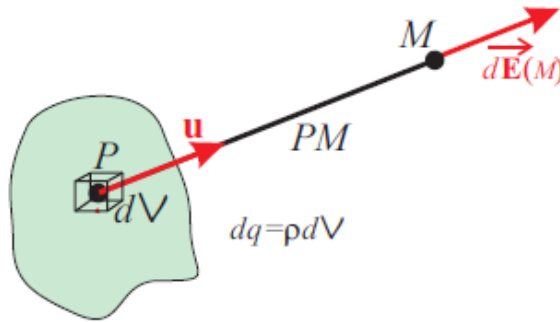


Figure II-3. Champ électrostatique créé en un point M par une distribution de charges [1]

Une distribution de charge crée le champ électrostatique suivant :

$$\vec{E}(M) = \int_{\text{distribution}} d\vec{E}(M) = \int_{\text{distribution}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r_i^2} \vec{u} \quad (II-6)$$

Suivant la dimension de cette distribution de charges, on peut :

- soit considérer une densité volumique de charges $\rho(P)$ et $dq = \rho(P)dV$
- soit une densité surfacique de charges $\sigma(P)$ et $dq = \sigma(P)dS$
- soit une densité linéique de charges $\lambda(P)$ et $dq = \lambda(P)dl$

II.1.i.c) Notion de potentiel électrostatique et première équation locale du champ électrique

Par définition, le champ électrostatique créé en un point M par une particule chargée située en un point P (point fixe) est relié au potentiel électrostatique, noté V, par la relation suivante :

$$\vec{E}(M) = -\vec{\nabla}V(M) = -\overrightarrow{\text{grad}}_M(V) \quad (II-7)$$

Soit :

$$dV(M) = -\vec{E}(M) \cdot d\vec{PM} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{dr}{r^2} \quad (II-8)$$

et après intégration sur r, entre r et l'infini, on obtient :

$$V_M = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + V_\infty \quad (II-9)$$

avec : $V = V_M - V_P$ la différence de potentiel entre les points M et P (en Volt, V) et V_∞ : la constante d'intégration qui correspond au potentiel à l'infini (généralement considéré nul)

Si on considère maintenant une distribution de charges telle que représentée en Figure II-3, l'équation (II-9) permettant d'obtenir le potentiel électrostatique au point M correspondant devient :

$$V_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{distribution} \frac{dq}{r} + V_\infty \quad (II-10)$$

De la même façon que pour le champ électrostatique, on peut considérer une distribution de charges linéique, surfacique ou volumique.

A partir de l'équation (I I - 7), on en déduit le résultat suivant faisant intervenir le rotationnel du champ électrostatique :

$$\overrightarrow{rotE}(M) = \overrightarrow{rot}(-\overrightarrow{grad}_M(V)) = \vec{0} \quad (II-11)$$

Ce résultat correspond à l'une des deux équations locales du champ électrique qui sera utilisée dans la partie présentant les équations de Maxwell.

Afin de conclure sur l'aspect électrostatique, il nous reste à introduire la seconde loi fondamentale du champ électrique avant de pouvoir détailler les équations de Maxwell.

II.1.i.d) Théorème de Gauss et seconde équation locale du champ électrique

D'après l'énoncé du théorème de Gauss : « le flux du champ électrique Φ_E à travers une surface fermée quelconque S est égal, dans le vide, à $1/\epsilon_0$ multiplié par la charge électrique totale contenue à l'intérieur de cette surface Q_{int} », il en ressort la formule suivante :

$$\Phi_E = \oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad (II-12)$$

Si on considère maintenant un volume infinitésimal dV dans lequel existe une densité volumique de charges ρ , la charge électrique totale à l'intérieur de ce volume devient :

$$Q_{int} = \iiint_V \rho \cdot dV \quad (II-13)$$

En appliquant le théorème d'Ostrogradski : $\oiint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div}\vec{A} \cdot dV$ à l'équation (II-12), on obtient :

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div}\vec{E} \cdot dV = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad (II-14)$$

Cette équation, combinée avec l'équation (II-13), devient :

$$\iiint_V \text{div}\vec{E} \cdot dV = \iiint_V \frac{\rho \cdot dV}{\epsilon_0} \quad (II-15)$$

soit

$$\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (II-16)$$

L'équation (II-16) correspond à la seconde équation locale du champ électrique.

Les deux équations locales (II-11) et (II-16) sont, comme leur nom l'indique, applicables en régime stationnaire uniquement. A ces formules s'ajoutent deux autres relations également locales de la magnétostatique qui découlent de la loi de Biot et Savart. Ces relations, mettant en jeu le champ magnétique $\vec{B}$, sont les suivantes :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (\text{II-17})$$

Et

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{II-18})$$

avec : $\vec{J} = \sum_i \rho_i \vec{v}_i$ le vecteur densité de courant électrique (en A.m⁻²), ρ_i la densité volumique de charge due au porteur de charge i , $\vec{v}_i$ vitesse moyenne du porteur de charge i et $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$ la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \approx 1,26 \cdot 10^{-6}$ (H.m⁻¹)).

Contrairement à l'électrostatique pour laquelle on s'intéresse aux effets d'une densité volumique ρ de charges fixes, la magnétostatique concerne l'étude d'une densité de courant $\vec{J}$ de charges mobiles. Cette densité de courant, découle de la définition physique du courant électrique [1].

Les équations (II-11), (II-16), (II-17) et (II-18) sont donc les quatre équations locales permettant de décrire le champ électrique et le champ magnétique en régimes stationnaires. Dans le cadre des phénomènes électromagnétiques (inductifs, capacitifs et propagation), ces lois locales doivent être transposées en régimes variables pour pouvoir être couplées, on parle alors de couplage électromagnétique. On doit ces lois à un grand nombre de scientifiques dont les travaux ont été réalisés entre 1820 (Oersted) et 1873 avec leur mise en équation par Maxwell.

II.1.ii. Les équations de Maxwell

En 1873, Maxwell a généralisé les équations locales des champs électrique et magnétique pour qu'elles soient applicables en régimes variables. La généralisation de ces équations appelée couplage électromagnétique permet de considérer des phénomènes dépendant du temps. On parlera de régimes variables lorsque ces phénomènes varieront de façon importante d'un point de vue temporel. Dans le cas de variations faibles, des approximations pourront être réalisées permettant de simplifier les équations de Maxwell. Ces approximations sont connues sous le nom d'Approximations des Régimes Quasi-Stationnaires (ARQS) et sont détaillées à la fin de cette seconde partie.

II.1.ii.a) Les équations de Maxwell en régimes variables

Comme dit précédemment, en régimes variables, le temps va être pris en compte dans les formules des équations de Maxwell. Dans le but de ne pas alourdir le texte par des équations intermédiaires fastidieuses, seules les principales formules sont intégrées à cette partie.

La première des équations de Maxwell est connue sous le nom d'équation de Maxwell-Faraday et exprime la loi de la force électromotrice (f.é.m) d'induction de Faraday en termes de champs.

La loi de Faraday permet d'exprimer la f.é.m. induite par une variation du flux magnétique pendant un intervalle de temps donné dans un circuit fermé :

$$e = -\frac{d\Phi_B}{dt} = -\frac{d}{dt} \iint_S \vec{B} \cdot \vec{dS} \quad (\text{II-19})$$

avec e la force électromotrice (en V) et $d\Phi_B$ la variation du flux magnétique.

On souhaite maintenant créer un courant (i.e. un déplacement de charges) dans le circuit fermé précédent. Le déplacement des charges est assuré par une différence de potentiel (ddp) maintenue grâce à une f.é.m. Cette f.é.m. peut alors s'exprimer par la relation suivante :

$$e = \oint_{\text{circuit}} \frac{\vec{F}}{q} \cdot d\vec{l} \quad (11-20)$$

Avec $\vec{F}$ la force exercée sur les particules chargées et q la charge des particules portant le courant.

On pourrait penser que cette force correspond à la force électrique de Coulomb décrite précédemment mais cette hypothèse n'est pas envisageable du fait que le champ électrostatique est nul sur un circuit fermé. Cette force responsable de la f.é.m. est en réalité la force dite de Lorentz regroupant la force électrique et la force magnétique, qui équivaut à :

$$\vec{F} = \vec{F}_e + \vec{F}_m \quad (11-21)$$

Soit

$$\frac{\vec{F}}{q} = \frac{\vec{F}_e + \vec{F}_m}{q} = \vec{E}_e + \vec{v} \wedge \vec{B} = \vec{E}_e + \vec{E}_m = \vec{E} \quad (11-22)$$

avec : $\vec{E}_e$: champ électrostatique, $\vec{v}$ la vitesse des charges mobiles, $\vec{E}_m$ le champ électromoteur et $\vec{E}$ le champ électrique

D'après les quatre dernières équations on a la relation :

$$e = \oint_{\text{circuit}} \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \frac{d}{dt} \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (11-23)$$

Cette relation indique que e est égale à la circulation de $\vec{E}$ à travers un circuit fermé.

En utilisant le théorème de Stokes suivant : « La circulation d'un vecteur le long d'un contour fermé (C) limitant une surface (S) est égal au flux de son rotationnel à travers cette surface » traduit par la relation ci-après :

$$\oint_{\text{circuit}} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad (11-24)$$

On en déduit la première équation de Maxwell :

$$e = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} \cdot d\vec{S} = - \frac{d}{dt} \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (11-25)$$

Soit

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (11-26)$$

La deuxième équation de Maxwell correspond à l'équation de Maxwell-Ampère.

Le théorème d'Ampère affirme que « l'intégrale curviligne de $\vec{B}$ sur une boucle fermée Γ est égale à μ_0 multiplié par le courant total qui traverse une surface quelconque limitée par la boucle fermée », soit :

$$\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I_T = \mu_0 \iint_S \vec{j}_T \cdot d\vec{S} \quad (11-27)$$

On considère que le courant total I_T est égal à la somme de deux courants, un courant lié au mouvement des charges électriques noté I et un courant dit de déplacement lié à un champ électrique variable noté I_D qui caractérise généralement le courant lié au champ électrique variable entre les armatures d'un condensateur. A ces courants sont associés des densités de courant notées respectivement $\vec{J}_T, \vec{J}$ et $\vec{J}_D$ tels que : $\vec{J}_T = \vec{J} + \vec{J}_D$.

Dans le vide, ces densités de courant sont définies par :

$$\vec{J} = \sigma_{dc} \vec{E} \quad (\text{loi d'ohm}) \quad (II-28)$$

et

$$\vec{J}_D = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (II-29)$$

Avec $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ le vecteur induction ou excitation électrique (voir § II.2.ii) et σ_{dc} la conductivité électrique statique (en courant continu).

En utilisant le théorème de Stokes énoncé précédemment et en combinant les équations (II-27), (II-28) et (II-29), on obtient les égalités suivantes :

$$\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \iint_S \overrightarrow{rot} \vec{B} \cdot d\vec{S} = \mu_0 \iint_S (\vec{J} + \vec{J}_D) \cdot d\vec{S} \quad (II-30)$$

Soit :

$$\overrightarrow{rot} \vec{B} = \mu_0 \sigma_{dc} \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (II-31)$$

Cette dernière égalité correspond à l'équation de Maxwell-Ampère qui exprime simplement le fait qu'un champ électrique variable crée un champ magnétique.

La troisième équation de Maxwell est appelée équation de Maxwell-Gauss. Cette équation découle du théorème de Gauss qui reste valable en régimes variables à la seule différence que la densité volumique de charge dépend du temps.

On a donc la relation suivante :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho(t)}{\epsilon_0} \quad (II-32)$$

La quatrième et dernière équation de Maxwell est appelée équation du flux magnétique ou de Maxwell-Thomson. Cette équation traduit le fait que le flux d'un champ magnétique $\vec{B}$ à travers une surface fermée est toujours nul contrairement au flux d'un champ électrique, le flux d'un champ magnétique est alors qualifié de flux conservatif. De la même façon que pour l'équation de Maxwell-Gauss, la relation de Maxwell-Thomson reste la même qu'en régime stationnaire :

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (II-33)$$

En régime variable, une dernière relation peut être prise en compte, il s'agit de la conservation de la charge exprimée par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \vec{J} \quad (II-34)$$

Cette relation traduit le fait que le flux du vecteur densité de courant n'est plus conservatif lorsqu'on passe en régime variable.

Dans certains cas, il est possible de négliger le retard dû à la propagation des champs devant leur période de variation. Cela se manifeste dans les équations de Maxwell par des approximations appelées approximations des régimes quasi-stationnaires (ARQS). Ces approximations permettent alors de faciliter la modélisation numérique des phénomènes électromagnétiques.

II.1.ii.b) Les équations de Maxwell en ARQS

Afin de justifier l'utilisation de l'ARQS, on s'intéresse dans un premier temps au retard lié à la propagation des champs. Dans le vide, le retard est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{r}{c} \quad (11-35)$$

Avec τ le retard dû à la propagation (en s), r la distance à parcourir (en m) et c la vitesse de la lumière dans le vide (en m.s⁻¹)

Ce retard doit être très inférieur à la période T de variation (ou d'oscillation) des signaux sources :

$$\frac{r}{c} = \tau \ll T = \frac{\lambda}{c} \quad (11-36)$$

Soit :

$$r \ll \lambda \quad (11-37)$$

Avec λ la longueur d'onde (en m)

La fréquence industrielle généralement utilisée est celle du secteur, soit 50 Hz ce qui correspond à une longueur d'onde de 6000 km. Dans le cas du procédé en creuset froid, la fréquence du champ alternatif atteint ~300 kHz. La longueur d'onde correspondante est alors réduite à l'ordre du kilomètre mais l'ARQS reste néanmoins applicable à l'échelle du procédé (quelques mètres).

Les équations de Maxwell dans le cadre de l'ARQS s'obtiennent en réécrivant celles obtenues en régimes variables mais en négligeant le terme de courant de déplacement $\vec{J}_D$. Cette simplification entraîne une modification de l'équation de Maxwell-Ampère qui devient :

$$\overrightarrow{rot B} = \mu_0 \vec{J} \quad (11-38)$$

On obtient donc la même relation qu'en régime statique. Il en est de même pour les équations de Maxwell-Thomson et de la conservation de la charge :

$$div \vec{B} = 0 \quad (11-39)$$

$$div \vec{J} = 0 \quad (11-40)$$

En revanche, les équations de Maxwell-Gauss et de Maxwell-Faraday restent inchangées par rapport aux régimes variables :

$$\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{II-41})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (\text{II-42})$$

Le Tableau II-1 permet de résumer l'ensemble des équations de Maxwell et de la conservation de la charge présentées dans le cadre des régimes stationnaires, quasi-stationnaires et variables.

Tableau II-1. Résumé des équations de Maxwell dans le vide en régimes stationnaire, quasi-stationnaire et variable

	Equation de Maxwell-Faraday	Equation de Maxwell-Ampère	Equation de Maxwell-Gauss	Equation de Maxwell-Thomson	Equation de conservation de la charge
Régime stationnaire	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = 0$	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B} = \mu_0\vec{j}$	$\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\text{div}\vec{B} = 0$	$\text{div}\vec{j} = 0$
Régime quasi-stationnaire	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}(t) = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}(t)$	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B}(t) = \mu_0\vec{j}(t)$	$\text{div}\vec{E}(t) = \frac{\rho(t)}{\epsilon_0}$	$\text{div}\vec{B}(t) = 0$	$\text{div}\vec{j}(t) = 0$
Régime variable	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}(t) = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}(t)$	$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B}(t) = \mu_0\left(\vec{j}(t) + \epsilon_0\frac{\partial\vec{E}(t)}{\partial t}\right)$	$\text{div}\vec{E}(t) = \frac{\rho(t)}{\epsilon_0}$	$\text{div}\vec{B}(t) = 0$	$\text{div}\vec{j}(t) = -\frac{\partial\rho(t)}{\partial t}$

Cette partie a permis de rappeler les équations de Maxwell dans le vide et leur simplification dans le cadre de l'ARQS. Dans le cas d'un matériau quelconque, ces équations vont de nouveau être modifiées, que le matériau soit conducteur, semi-conducteur ou isolant électrique. La prochaine section vise donc à apporter des éléments permettant de distinguer ces classes de matériaux et de conclure sur l'apport de la connaissance de leurs propriétés électriques et diélectriques. Nous verrons que cela se révèle intéressant non seulement pour la caractérisation physico-chimique des matériaux mais également pour les modélisations industrielles et plus particulièrement celle du procédé de vitrification en creuset froid. De plus, l'intervention de ces grandeurs dans les équations de Maxwell permettra de confirmer davantage l'intérêt suscité pour cette étude.

II.2. Matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants / diélectriques – Réécritures des équations de Maxwell

D'un point de vue électrique, on distingue généralement les matériaux selon leur conductivité. Un matériau présentant une forte conductivité électrique est alors qualifié de conducteur et à l'inverse on parle d'isolant pour un matériau de faible conductivité électrique. C'est

dans ces considérations plutôt expérimentales que réside toute la subtilité de la définition de la conductivité car bien qu'un matériau « isolant » soit faiblement conducteur, des mouvements de charges y sont bien présents. Afin d'apporter des précisions sur l'aspect conducteur ou isolant des matériaux, il est nécessaire d'aborder ces notions en termes d'énergie et d'interaction en recourant à la théorie des bandes qui décrit la conductivité liée au déplacement des électrons, on parle dans ce cas de conductivité électronique. Un autre phénomène de conduction, rencontré couramment dans les liquides, peut se manifester dans certains solides et plus particulièrement dans les verres, il s'agit du déplacement des ions créant ainsi une conductivité ionique. Enfin, les matériaux isolants ou diélectriques sont caractérisés par des mouvements locaux de plus faibles amplitudes des porteurs de charges lorsqu'ils sont placés dans un champ électromagnétique. Ces mouvements locaux correspondent à des orientations préférentielles des entités chargées menant à la polarisation globale des matériaux qui n'est pas une grandeur directement mesurable. On introduit alors un paramètre macroscopique accessible par la mesure telle que la permittivité diélectrique.

II.2.i. Les matériaux conducteurs

II.2.i.a) Les conducteurs électroniques : niveaux d'énergie et théorie des bandes

La théorie des bandes permet d'illustrer simplement les niveaux d'énergie sur lesquels vont pouvoir se situer les électrons d'un solide. Dans un solide, ces niveaux d'énergies représentent différents intervalles, appelés bandes permises, séparés par une zone d'absence de niveaux d'énergie où aucun électron n'est présent, on parle de bandes interdites (BI) ou de gap. Dans le cas des propriétés de conductivité, les électrons vont se répartir dans les bandes permises, appelées bandes de valence (BV) et bandes de conduction (BC), en respectant la statistique de Fermi-Dirac qui correspond à la probabilité de remplissage d'un niveau d'énergie. Cette probabilité que nous ne détaillerons pas ici, est dépendante de la température. En se plaçant à 0 K, les électrons vont remplir les niveaux de plus basse énergie. Le dernier niveau complètement rempli forme la bande de valence, les électrons s'y trouvant contribuent alors aux liaisons atomiques. Le niveau d'énergie supérieure, vide ou partiellement rempli, correspond à la bande de conduction, les électrons qui s'y trouvent contribuent donc à la conductivité. Le remplissage des niveaux d'énergie et la valeur du gap permettent de distinguer différents cas illustrés en Figure II-4 :

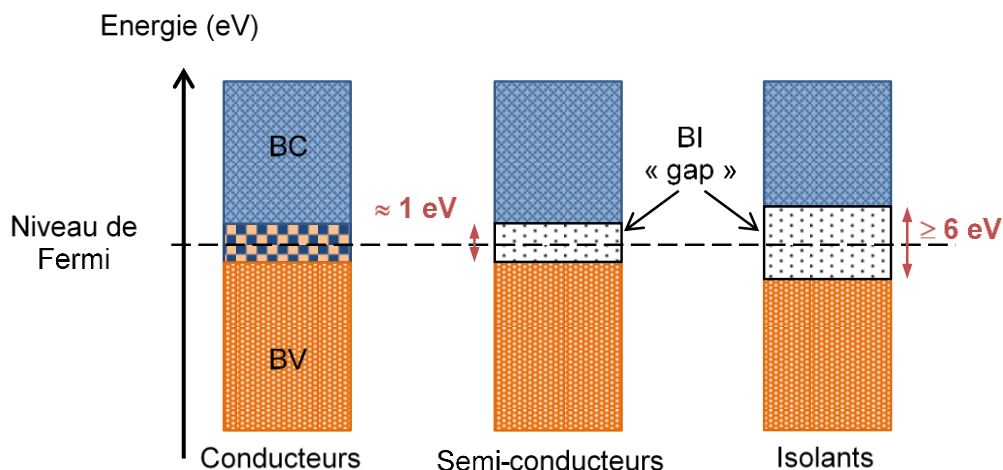


Figure II-4. Diagrammes des bandes d'énergie dans les différents matériaux

Les conducteurs ne présentent pas de gap. Les bandes de valence et de conduction se chevauchent ce qui facilite le transfert des électrons de valence vers la bande de conduction.

Les isolants présentent un gap énergétique important qu'il est pratiquement impossible de franchir. Les électrons de valence ne peuvent pas passer dans la bande de conduction qui reste vide.

Les semi-conducteurs présentent un gap faible potentiellement franchissable par l'apport d'énergie (thermique, mécanique, électrique...). A 0 K, le matériau se comporte comme un isolant

électrique mais en apportant assez d'énergie, certains électrons passent dans la bande de conduction rendant le matériau conducteur de l'électricité.

En se rappelant de la règle de remplissage des couches électroniques (règle de Klechkowski) et grâce à la théorie des bandes, on comprend facilement pourquoi les métaux (dont la dernière couche électronique n'est pas complète) sont de très bons conducteurs électroniques.

Dans certains cas, la théorie des bandes ne permet pas d'expliquer l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité. Un second phénomène de conduction lié aux autres porteurs de charges c'est à dire les ions peut avoir lieu, on parle alors de conducteurs ioniques.

II.2.i.b) Les conducteurs ioniques

Vers la fin du 19ème siècle, la conductivité ionique, jusque-là rencontrée uniquement dans les liquides, a été observée dans des solides lors de différents travaux [6-8].

Dans ces solides dits ioniques, la conductivité est assurée par les déplacements des ions à travers la structure des matériaux cristallins ou non-cristallins (amorphes) [9]. Dans les solides cristallisés, ces déplacements sont permis grâce à la présence de défauts ponctuels au sein de la structure qui correspondent physiquement à des sites inoccupés. On distingue alors différents défauts illustrés en Figure II-5 :

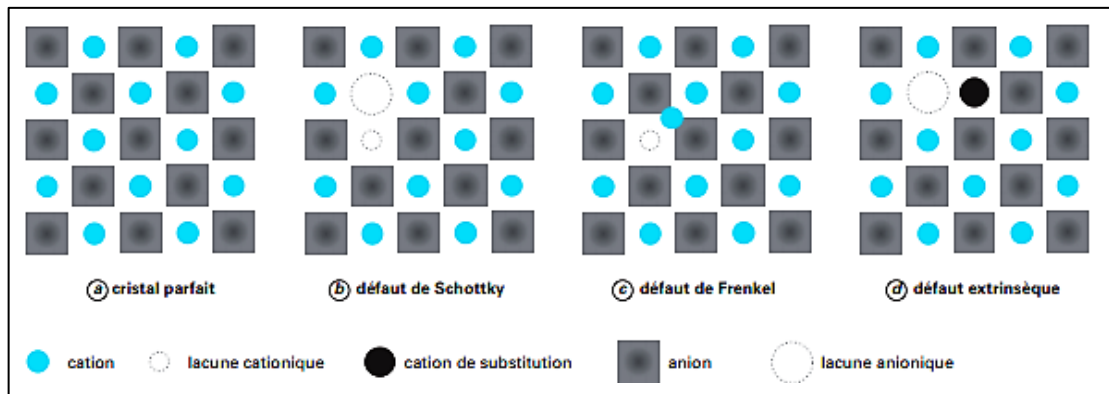


Figure II-5. Représentation schématique des défauts ponctuels [9]

- les défauts ponctuels intrinsèques qui correspondent soit à la formation d'une lacune cationique et d'une lacune anionique dans le réseau, (on parle de défaut de Schottky (Figure II-5-b)), soit à la présence d'un ion (cation principalement) en position interstitielle créant ainsi une lacune à sa position antérieure, (on parle de défaut de Frenkel (Figure II-5-c)). Ces défauts ne modifient pas la stœchiométrie du solide mais leur nombre augmente avec l'agitation thermique.

- les défauts ponctuels extrinsèques (Figure II-5-d) issus d'un « dopage » d'un solide en remplaçant un ion de la structure de départ par un autre ion de valence différente. Cette substitution entraîne la formation de lacunes permettant à la fois de stabiliser la structure et de créer des chemins de conduction ionique.

Dans les solides amorphes tels que les verres, deux principaux mécanismes existent selon qu'on se situe en dessous ou au-dessus de la température de transition vitreuse caractéristique du matériau. Ces mécanismes, décrits plus en détails dans la suite de ce chapitre, correspondent à un transport dit activé à basse température proche de ceux observés dans les solides cristallisés. Il se distingue d'un transport qualifié d'assisté à plus haute température relatif au modèle du volume libre [10].

La conductivité va donc être liée au déplacement des ions à travers la structure. Son unité dans le Système International (S.I.) est le $S.m^{-1}$ mais elle est usuellement exprimée en $S.cm^{-1}$ (ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Dans le cas d'un seul type d'ion i , elle est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_i Z_i \mu_i F \quad (11-43)$$

Avec C_i concentration de l'ion i (en mol.cm^{-3}), Z_i la charge de l'ion i , μ_i la mobilité de l'ion i (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) et F la constante de Faraday (en C.mol^{-1}).

On introduit également la notion de diffusion pour décrire le transport d'une certaine grandeur (matière, chaleur, charges électriques, ...) sous l'action d'une force correspondant à un gradient de variable intensive (température, concentration, potentiel chimique ou électrostatique...) [9]. Différentes lois régissent ces phénomènes de diffusion parmi lesquelles on peut citer les lois de Fick, la loi de Stokes-Einstein et la relation de Nernst-Einstein qui seront appliquées en fonction de la variable mise en jeu [11]. Dans le cas d'une variation de potentiel électrique, la relation utilisée est celle de Nernst-Einstein qui relie la conductivité ionique au coefficient de diffusion par la relation suivante :

$$\sigma_i = D_\sigma \frac{Z_i^2 F^2 C_i}{RT} \quad (11-44)$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue (en K) et D_σ le coefficient de diffusion « ionique » (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Ce coefficient de diffusion peut être comparé à d'autres coefficients de diffusion obtenus par des méthodes spécifiques. Parmi ces méthodes, celle des traceurs isotopiques est l'une des plus utilisées. Elle permet d'accéder au coefficient de diffusion d'un isotope (appelé traceur) de l'espèce étudiée noté D_i^* . Le rapport entre ces deux coefficients est appelé rapport de Haven H_R :

$$H_R = \frac{D_i^*}{D_\sigma} \quad (11-45)$$

Suivant la composition du matériau étudié et de la température, ce rapport permet d'obtenir des informations sur le déplacement des ions présents dans le solide et de déterminer, par exemple, quels éléments impactent majoritairement la conductivité. Il faut cependant garder à l'esprit que les phénomènes mis en jeu pour le calcul des coefficients de diffusion n'interviennent ni de la même façon ni à la même échelle (types de défauts dans le cas de solides, processus de déplacement, distances des déplacements...), que chacun des mécanismes de diffusion est appliqué à un seul élément et qu'il se manifeste seul dans le matériau ce qui n'est en réalité pas le cas [12].

La conductivité électrique « totale » d'un matériau va correspondre à la somme de la conductivité électronique et de la conductivité ionique. La plupart du temps, l'un des mécanismes est dominant à une température donnée mais il arrive parfois que les deux se manifestent simultanément et on parle de conducteurs mixtes. Ces conducteurs mixtes sont notamment utilisés dans les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) [9].

Qu'elle soit électronique, ionique ou mixte, la conductivité des matériaux correspond aux déplacements des porteurs de charge sur des longues distances sous l'effet d'un champ électrique. Du fait de leur importante mobilité et de l'absence de force de rappel élastique au sein du matériau, ces charges sont qualifiées de libres. Les mêmes charges peuvent cependant subir cette force de rappel limitant ainsi leurs mouvements. Ces mouvements correspondent à des faibles déplacements relatifs entre les charges positives et négatives qui sont alors qualifiées de charges liées. On parle donc de phénomènes de polarisation, caractéristiques des matériaux isolants encore appelés matériaux diélectriques.

II.2.ii. Les matériaux isolants diélectriques

Un matériau isolant ou diélectrique se caractérise par un très grand nombre de charges liées qui vont soit se déplacer les unes par rapport aux autres sous l'action d'un champ électrique, on parle de dipôle induit, soit se réorienter et on parle de dipôle permanent car toujours présent dans le matériau. Plusieurs types de polarisations associées à ces mouvements (Figure II-6) sont alors possibles :

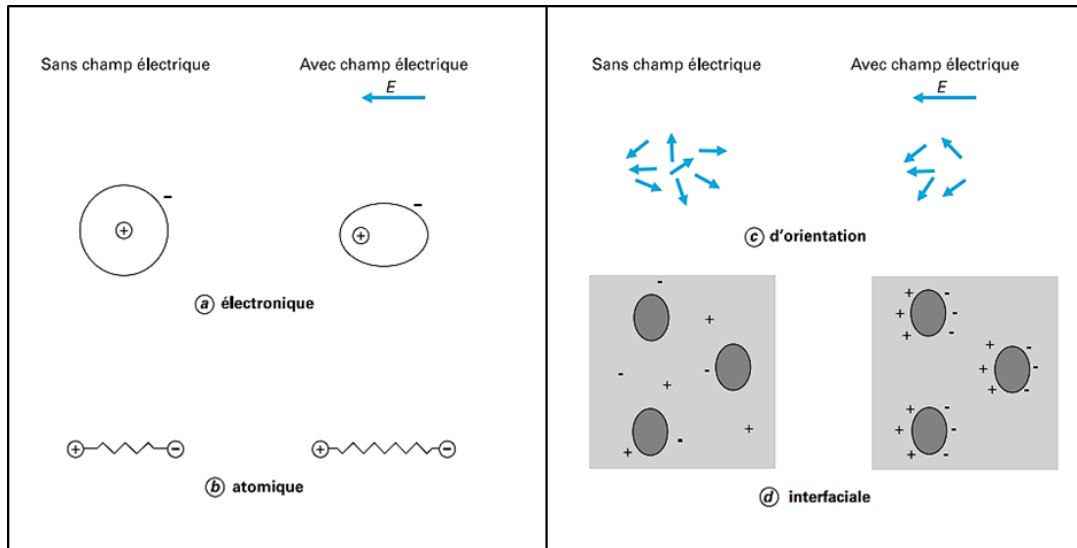


Figure II-6. Représentation schématique des quatre types de polarisation [13]

- la polarisation électronique (Figure II-6-a) correspond au déplacement du nuage électronique autour du noyau des atomes constitutifs du matériau, elle s'établit très rapidement $\approx 10^{-15}$ s
- la polarisation ionique (ou atomique) (Figure II-6-b) est observée dans les solides ioniques lors du déplacement en sens contraires des cations et des anions, le temps de réponse correspondant est de l'ordre de 10^{-13} s
- la polarisation d'orientation (Figure II-6-c) concerne les matériaux polaires dans lesquels les dipôles permanents vont s'orienter préférentiellement selon la direction du champ électrique, cette polarisation se manifeste sur une gamme de temps située entre 10^{-6} et 10^{-3} s car elle va dépendre de la taille des dipôles et être plus sensibles à la température que les polarisations électronique et ionique.
- la polarisation interfaciale (Figure II-6-d) se manifeste au niveau des hétérogénéités du matériau telles que des impuretés, des joints de grains, des lacunes, où les porteurs de charges vont s'accumuler. Ce phénomène peut apparaître à partir de quelques secondes ou après plusieurs minutes

Ces différentes polarisations vont donc entraîner le déplacement des charges liées à courte distance, on considère alors une polarisation globale du matériau (égale à la somme de toutes les polarisations) qui va être associée à un vecteur densité de courant $\vec{J}_p$ par la relation suivante :

$$\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (II-46)$$

Ce vecteur est lui-même lié à une densité volumique de charges ρ_p grâce à la loi de conservation de la charge :

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_p = 0 \quad (II-47)$$

Ces deux équations nous donnent la relation entre la densité volumique de charges de polarisations et la densité volumique de dipôles associées.

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = -\text{div} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right) \quad (\text{II-48})$$

Soit par intégration :

$$\rho_p = -\text{div} \vec{P} \quad (\text{II-49})$$

La polarisation globale va s'ajouter aux mouvements des charges libres soumises à la force coulombienne décrite précédemment. L'ensemble de ces mouvements contribue au déplacement électrique caractérisé par le vecteur induction $\vec{D}$ (introduit à l'équation (II-29)) à travers la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II-50})$$

De plus, ce vecteur induction est proportionnel au champ électrique dans le cas de matériau diélectrique homogène, linéaire et isotrope. Le coefficient de proportionnalité est appelé permittivité diélectrique du milieu et est noté ϵ :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{II-51})$$

La combinaison des équations (II-50) et (II-51) nous donne :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{II-52})$$

La particularité des matériaux diélectriques concerne leur aptitude à stocker des charges électriques. L'exemple le plus parlant est le condensateur. Dans le vide, les deux électrodes qui le composent permettent de stocker une charge notée Q_0 qui relie sa capacité C_0 (exprimée en Farad ou Coulomb par Volt) à la tension U appliquée entre les électrodes par l'équation suivante :

$$C_0 = \frac{Q_0}{U} \quad (\text{II-53})$$

Entre ces électrodes, il existe donc une densité de charges (ou déplacement diélectrique) notées D_0 qui dépend de la charge Q_0 et de la surface des électrodes A :

$$D_0 = \frac{Q_0}{A} \quad (\text{II-54})$$

Si on introduit maintenant un matériau diélectrique entre les armatures du condensateur, ses propriétés de stockage sont améliorées. Ces améliorations sont dues à la polarisation $\vec{P}$ du matériau sous l'effet du champ électrique (voir plus haut). Les relations (II-53) et (II-54) précédentes deviennent :

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \frac{Q_0}{U} \quad (\text{II-55})$$

Cette particularité des matériaux diélectriques permet de revenir à l'équation (II-52) précédente :

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (II-56)$$

Soit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \vec{E} \quad (II-57)$$

Finalement :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (II-58)$$

Avec χ la susceptibilité électrique (ou coefficient de polarisation) $\chi = \epsilon_r - 1$ ($\chi = 0$ dans le vide), $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ la permittivité relative ou constante diélectrique et ϵ la permittivité diélectrique ou absolue du milieu.

La relation (II-58) est valable dans un matériau diélectrique linéaire, homogène et isotrope (LHI). Un matériau linéaire signifie que les composantes du vecteur $\vec{P}$ s'expriment linéairement en fonction des composantes du vecteur $\vec{E}$. Un matériau est qualifié d'homogène si le coefficient de proportionnalité entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$ ne dépend pas de la position considérée. Enfin, l'isotropie d'un matériau (aussi qualifiée d'orientation) se caractérise par la colinéarité des vecteurs $\vec{P}$ et $\vec{E}$.

De plus, en exprimant le champ électrique sinusoïdal dans une notation complexe, la susceptibilité et la permittivité diélectrique deviennent également des grandeurs complexes comprenant ainsi une partie réelle et une partie imaginaire : $\chi^* = \chi' + j\chi''$ et $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ (utilisée pour la conductivité dans le paragraphe II.2.iii suivant). Cette dernière traduit le déphasage entre le champ électrique et la polarisation.

Chacun des mécanismes contribuant à la polarisation totale ne survient que sous une certaine fréquence qui dépend d'une constante de temps caractéristique appelée temps de relaxation. L'étude de ces mécanismes permet également d'accéder à des informations sur la structure des matériaux. Les modes de relaxation s'observent en traçant l'évolution des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence. Le graphique général de la Figure II-7 met en évidence, de façon schématique, ces différents modes.

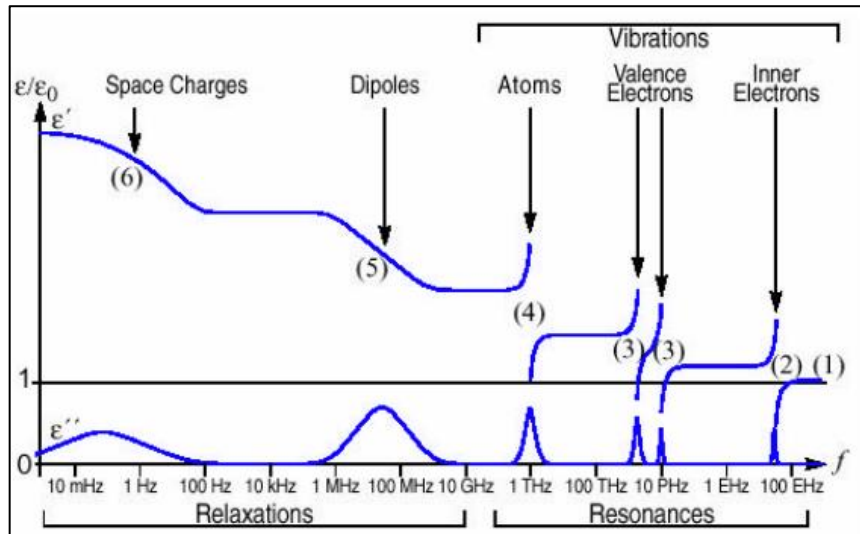


Figure II-7. Evolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence. Modes de relaxations et de résonances correspondants [14]

L'expression (II-58) rend compte du lien « macroscopique » qui existe entre le champ électrique et la polarisation du matériau. Il existe également une relation « microscopique » pour relier la polarisation et le champ électrique s'exerçant localement au niveau moléculaire. Cette relation fait intervenir la concentration moléculaire N et la polarisabilité globale du matériau notée α , somme des polarisabilités électronique, ionique et d'orientation :

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{loc} \quad (II-59)$$

Ces deux dernières relations représentent alors une double définition de la polarisation. Elle permet de distinguer la matière à l'état dilué de la matière dite condensée. Plusieurs modèles, non décrits ici, ont été développés afin de distinguer les différents cas [4].

D'autres grandeurs sont également utilisées pour étudier les processus de relaxation électrique ainsi que les effets de polarisation d'électrodes qui peuvent s'ajouter aux phénomènes de vibrations et d'orientations et complexifier leur provenance [15, 16]. On peut par exemple citer le module diélectrique M^* et la tangente de l'angle de perte diélectrique (ou facteur de dissipation diélectrique) $\tan \delta$ dont les expressions sont les suivantes :

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (II-60)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (II-61)$$

Le module diélectrique permet de décrire des phénomènes de relaxation électrique au sein d'un matériau qui ne sont pas forcément observés en utilisant le formalisme de la permittivité complexe [17]. Le facteur de pertes quant à lui permet de quantifier, à une fréquence donnée, le degré d'absorption électrique du matériau étudié. [18-21].

Il est important de préciser que l'expression de $\tan \delta$ reportée ci-dessus ne tient pas compte des pertes par conduction dont il est difficile de s'affranchir et qui ajoute un terme dépendant de la conductivité sous la forme $\frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_r'\epsilon_0}$ [5, 22]. L'expression du facteur de dissipation diélectrique devient alors :

$$\tan \delta = \frac{\sigma_{DC} + \omega\epsilon_r''\epsilon_0}{\omega\epsilon_r'\epsilon_0} \quad (II-62)$$

Dans le cadre de cette thèse, c'est cette seconde expression qui est utilisée pour évaluer le facteur de dissipation diélectrique.

Cette partie nous a permis de classer les matériaux suivant leurs propriétés électriques et d'identifier quels phénomènes pouvaient les caractériser. Les matériaux sont qualifiés de conducteurs électriques lorsqu'ils possèdent des charges libres (électrons, ions et trous) capables de se déplacer sur de longues distances lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les mécanismes mis en jeu sont un recouvrement des orbitales atomiques pour les électrons ou un déplacement des ions grâce à la présence de défauts au sein de la structure.

Les matériaux isolants ou diélectriques se distinguent des matériaux conducteurs par le fait qu'ils ne possèdent que très peu de charges libres et beaucoup de charges liées. Ces dernières subissent une force de rappel élastique les empêchant de se déplacer à grande échelle. Leurs mouvements se résument à des vibrations autour d'une position d'équilibre sous l'influence d'un champ électrique qui peuvent être accentués par l'apport d'autre type d'énergie comme de la chaleur par exemple. Ces mouvements entraînent la formation de dipôles caractérisés par un vecteur polarisation.

Bien évidemment, un matériau purement conducteur ou purement isolant n'existe pas. Tous les matériaux réels possèdent à la fois des charges liées et des charges libres intervenant respectivement dans la conductivité et dans la permittivité ou susceptibilité diélectrique du matériau. Ces grandeurs étant maintenant introduites, nous allons voir comment elles interviennent dans les équations de Maxwell.

II.2.iii. Réécriture des équations de Maxwell dans un matériau quelconque

Dans le cas d'un matériau réel quelconque, les équations de l'électromagnétisme qui vont nous intéresser (car les autres ne sont pas modifiées) sont les équations de Maxwell-Gauss et de Maxwell-Ampère. Jusqu'à présent, ces équations ont été exprimées dans le vide. En considérant un matériau de permittivité ϵ , la première de ces équations devient :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho_T}{\epsilon} \quad (II-63)$$

avec $\rho_T = \rho + \rho_p$ la densité volumique totale de charges (charges libres et charges liées).

La seconde équation est la plus importante car c'est elle qui fait intervenir les paramètres présentés précédemment à savoir la conductivité électrique et la permittivité diélectrique du matériau. En reprenant les équations (II-28) et (II-56) on obtient une nouvelle expression pour la densité de courant de déplacement :

$$\vec{J}_D = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (II-64)$$

En rappelant l'équation (II-30) issue du théorème d'Ampère :

$$\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} \cdot d\vec{S} = \mu_0 \iint_S (\vec{J} + \vec{J}_D) \cdot d\vec{S} \quad (II-65)$$

On obtient l'expression :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (II-66)$$

En développant cette expression avec les équations (II-28) et (II-58) :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \sigma_{DC} \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \chi \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (II-67)$$

Puis en factorisant par μ_0 et en exprimant $\vec{E}$ et $\vec{B}$ en régime dynamique : $\vec{A} = \underline{\vec{A}_0} \exp(j\omega t)$, on obtient :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \underline{\vec{B}_0} \exp(j\omega t) = [\mu_0 (\sigma_{DC} + j\omega \epsilon_0 + j\omega \epsilon_0 \chi)] \underline{\vec{E}_0} \exp(j\omega t) \quad (II-68)$$

La simplification par $\exp(j\omega t)$ et l'utilisation des expressions de la susceptibilité et de la permittivité absolue entraînent :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \underline{\vec{B}_0} = (\sigma_{DC} + j\omega \epsilon_0 \epsilon_r) \mu_0 \underline{\vec{E}_0} \quad (II-69)$$

Cette expression correspond à l'équation de Maxwell-Ampère dans un matériau réel c'est-à-dire constitué à la fois de charges libres et de charges liées. En régime dynamique, la susceptibilité

et la constante diélectrique sont des grandeurs complexes : $X^* = X' - jX''$ [23] la relation (II-69) devient alors :

$$\overrightarrow{rot \underline{B}_0} = [\sigma_{DC} + j\omega\epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_r'')]\mu_0\overrightarrow{E_0} \quad (II-70)$$

Soit :

$$\overrightarrow{rot \underline{B}_0} = (\sigma_{DC} + \omega\epsilon_0\epsilon_r'' + j\omega\epsilon_0\epsilon_r')\mu_0\overrightarrow{E_0} \quad (II-71)$$

Remarque : Dans certains cas, la partie imaginaire des grandeurs complexes est précédée d'un signe négatif pour des raisons purement pratiques en termes de calcul de puissance instantanée fournie à un matériau [3].

Cette dernière expression est souvent exprimée de manière simplifiée de la façon suivante :

$$\overrightarrow{rot \underline{B}} = \sigma^* \mu_0 \overrightarrow{E} \quad (II-72)$$

Avec :

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (II-73)$$

où par identification [17] :

$$\sigma' = \sigma_{DC} + \omega\epsilon_0\epsilon_r'' \text{ et } \sigma'' = \omega\epsilon_0\epsilon_r' \quad (II-74)$$

Dans un milieu quelconque, l'équation de Maxwell-Ampère repose alors sur la conductivité et la permittivité du matériau. La connaissance de ces propriétés est essentielle pour calculer les courants induits dans un matériau par l'application d'un champ magnétique variable (induction électromagnétique). Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons donc aux propriétés électriques et diélectriques de verres d'intérêt nucléaire. Ces propriétés sont décrites dans la partie suivante dans le cadre de l'étude des matériaux en général puis plus particulièrement dans les verres et fontes d'oxydes.

II.3. Propriétés électriques et diélectriques des matériaux, des verres et des fontes d'oxydes

Les verres d'intérêt nucléaires ont déjà été largement étudiés au Laboratoire d'études de Développement des Matrices de Conditionnements (LDMC) du CEA Marcoule pour leurs propriétés de conduction [24-31] mais aucunement pour leur caractère diélectrique. Ce manque de connaissances sur les propriétés isolantes des verres nucléaires s'explique principalement par le fait que le procédé de vitrification en creuset froid est relativement récent et que les efforts se sont avant tout concentrés sur l'étude des propriétés de conduction électrique du verre à haute température, propriété importante à maîtriser pour l'induction électromagnétique. Cette partie fait un bilan des connaissances sur ces propriétés dans les matériaux. Les principaux résultats obtenus sur la conductivité dans les verres et fontes d'oxydes sont présentés puis nous nous attarderons plus particulièrement sur les études réalisées au sujet de verres alumino-borosilicatés d'intérêt

nucléaire avant de conclure avec des recherches menées sur les propriétés isolantes de divers matériaux. A noter que ces propriétés s'obtiennent majoritairement par spectroscopie d'impédance, technique détaillée dans le CHAPITRE III.

II.3.i. La conductivité des matériaux

Comme il a été présenté dans le paragraphe II.2.i, on distingue, d'un point de vue électrique, les matériaux en fonction principalement de leur conductivité électrique associée à leur comportement conducteur, semi-conducteur ou isolant. Selon les porteurs de charges considérés, la conductivité peut être ionique, électronique ou mixte. Bien que les matériaux présentent une conductivité électrique « totale » exprimée grâce aux conductivités électronique et ionique via les équations suivantes [23], il est parfois difficile de les décrire simultanément.

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_{ion} \quad (II-75)$$

Soit :

$$\sigma_T = q_e(\mu_n n + \mu_p p) + (q_- \mu_- n_- + q_+ \mu_+ n_+) \quad (II-76)$$

avec σ_T , σ_e et σ_{ion} les conductivités totales, électronique et ionique, μ_n et μ_p la mobilité moyenne des électrons et des trous, μ_+ et μ_- la mobilité moyenne des ions positifs et négatifs, n et p la concentration des électrons et des trous, n_+ et n_- la concentration des ions positifs et négatifs et q_e , q_- et q_+ les charges des électrons, des ions négatifs et positifs.

II.3.i.a) Conductivité dans les verres et fontes d'oxydes

➤ Généralités

De nombreuses recherches ont été effectuées au sujet des propriétés de conduction électrique dans les verres et fontes d'oxydes. On peut citer notamment les travaux de E. Warburg dès 1884 [6, 32], qui a prouvé la conduction électrique par ions Na^+ dans le verre de Thuringe (verre silico-sodo-calcique). Par la suite, diverses applications des verres et fontes d'oxydes ont été développées du fait de leur conductivité ionique. Aujourd'hui, on s'appuie sur cette propriété pour fabriquer des piles à combustible, pour la séparation électrochimique de l'oxygène, pour certains procédés industriels tels que celui de la vitrification de déchets nucléaires (cf § II.3.i.b)) et dans bien d'autres domaines. L'étude de la conductivité en fonction de la composition et de la température du matériau mais également de la fréquence du champ électrique permettant la mesure s'est alors développée et certaines relations ont pu être établies entre la conductivité et ces différents paramètres.

➤ Effet de la température et de la fréquence sur la conductivité électrique

Dépendance en température

Dans un article répertoriant l'ensemble des approches phénoménologiques et microscopiques pour la compréhension des phénomènes de conduction ionique au sein de matériaux vitreux [33], A. Pradel et M. Ribes expliquent que les verres peuvent se décomposer en deux sous réseaux : un réseau macromoléculaire anionique et un réseau cationique. Le temps de relaxation du réseau anionique diffère selon la température. En effet, en-dessous de la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon, ce temps de relaxation est suffisamment long pour considérer ce réseau anionique immobile dans un temps caractéristique des mesures de conductivités. Au-delà de cette température, ce temps de relaxation diminue grandement ce qui permet au réseau de se mouvoir pendant la mesure. Ces différences permettent alors de comprendre et d'expliquer l'évolution des propriétés de conduction en fonction de la température. Bien que la conductivité soit toujours assurée par les déplacements de porteurs de charges à basse

comme à haute température, leurs mouvements à l'état liquide sont en plus conditionnés par la souplesse du réseau.

En-dessous de la température de transition vitreuse, les cations se déplacent au sein d'un réseau figé, ces mouvements sont thermiquement activés et la conductivité suit généralement une loi d'Arrhenius [34] :

$$\sigma_{dc} \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a\sigma}}{k_B T}\right) \quad (II-77)$$

où A représente un facteur pré-exponentiel (correspondant à la conductivité à température « infinie »), $E_{a\sigma}$ l'énergie d'activation en électronvolt (eV) ($1 \text{ eV} = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température absolue en kelvin (K).

En fonction de la composition du verre et de la concentration en cations, il a été observé que le terme pré-exponentiel A ne variait que d'un ordre de grandeur lorsque l'on représentait l'évolution de la conductivité en coordonnées arrhéniennes : $\log_{10}(\sigma T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ mais que la valeur du produit σT à température ambiante pouvait varier de plusieurs ordres de grandeurs : jusqu'à huit selon J-L. Souquet *et al.* [10]. En fait, cette variation est due essentiellement à la différence d'énergie d'activation du processus de conduction d'un verre à l'autre comme illustrée en Figure II-8.

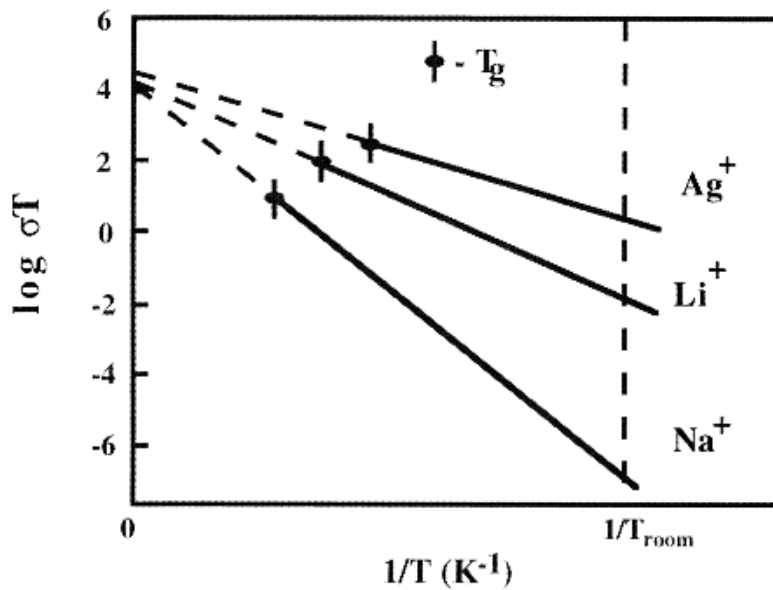


Figure II-8. Représentation schématisée de la dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température et du cation à l'origine du phénomène de conduction [10]

Toujours selon la théorie de J-L. Souquet *et al.*, cette conduction à basse température est assurée par un mécanisme de déplacement de paires interstitielles à travers le réseau vitreux similaire à celui retrouvé dans les cristaux ioniques ou les solutions électrolytiques [35]. La formation de ces paires interstitielles résulte de la migration d'un cation de son site d'origine vers un site déjà occupé par un autre cation créant ainsi un site positivement chargé. L'enchaînement de ces « sauts » de cations est responsable de la conductivité ionique [36].

À plus haute température (au-dessus de T_g), un second mécanisme correspondant au mouvement du réseau vitreux vient s'ajouter au premier, le déplacement des ions en est facilité. La relation empirique VFT de Vogel-Fulcher-Tamman est alors mieux adaptée pour représenter l'évolution de la conductivité [37-39] :

$$\sigma_{dc} = \frac{A_{VFT}}{T} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aVFT}}{k_B(T - T_{0VFT})}\right) \quad (II-78)$$

où A_{VFT} est un facteur pré-exponentiel (conductivité à température « infinie »), E_{aVFT} une « pseudo » énergie d'activation en électronvolt (eV) ($1 \text{ eV} = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température absolue en kelvin (K) et T_{0VFT} la température de transition vitreuse « idéale » en kelvin (K).

Sur la Figure II-9, il est possible d'observer ces différentes évolutions en fonction de la température pour des silicates binaires de lithium, sodium et potassium dont les valeurs d'énergie d'activation sont respectivement de 0,65, 0,68 et 0,70 eV [36].

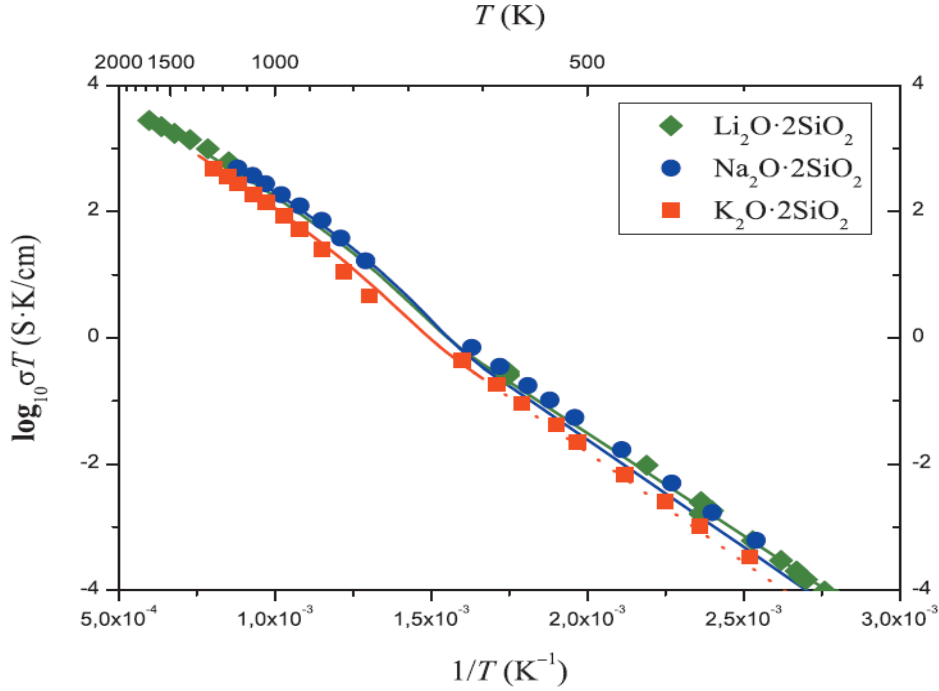


Figure II-9. Evolution de σT en fonction de $1/T$ pour différents silicates binaires d'alcalins [36]

Dépendance en fréquence

Une dépendance en fréquence de la partie réelle de la conductivité a également été observée dans les solides ioniques qui peut être exprimée par une loi générale de puissance appelée « réponse diélectrique universelle » ou « UDR : Universal Dielectric Response » établie par A. K. Jonscher [40] :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \quad (II-79)$$

Dans cette expression, $\sigma_0 = \sigma_{dc}$ représente la conductivité DC dite statique en courant continu qui est indépendante de la fréquence et $\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s$ représente la conductivité en courant alternatif (ou conductivité dynamique) qui augmente avec la fréquence. Cette dernière s'exprime au travers de deux termes A et s dépendant à la fois de la température et de la composition du matériau. Sur la Figure II-10 est représentée à titre d'exemple l'évolution de la partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence pour un verre de borate de sodium à gauche à basse température et aluminosilicate de calcium à droite pour des températures plus élevées. L'évolution des données expérimentales en accord avec cette loi de puissance est observable.

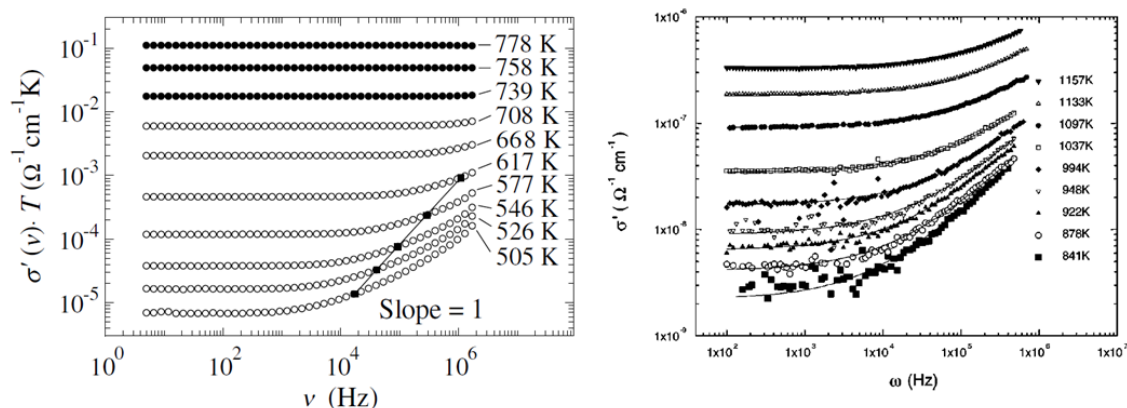


Figure II-10. Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour un verre borate de sodium de composition 0,2 Na₂O-0,8 B₂O₃ (% mol) à gauche [41] et un verre aluminosilicate de calcium de composition 36,2 SiO₂-27,1 Al₂O₃-36,7 CaO (% mol.) à droite [42], à différentes températures

Remarque : Généralement, l'évolution de la conductivité est directement représentée en fonction de la fréquence mais il est également possible de représenter, toujours en fonction de la fréquence, l'évolution du produit $\sigma.T$ comme en témoigne le graphique de gauche de la Figure II-10.

A partir de cette représentation, deux zones peuvent être discernées. Une première zone, à basse fréquence, représentant un plateau pour lequel la partie réelle de la conductivité est indépendante de la fréquence i.e. la conductivité statique. Cette conductivité est liée au transport ionique à longue distance. Une seconde zone à plus haute fréquence est observée montrant une augmentation de la partie réelle de la conductivité avec la fréquence. Enfin, lorsque la température augmente, on constate que le passage d'une zone à une autre est décalé vers les hautes fréquences. Cette évolution relative à la loi UDR établie par A. K. Jonscher s'effectue à une fréquence dite caractéristique notée f_c et est valable non seulement pour différents verres d'oxydes [41-43], mais également pour d'autres types de matériaux tels que des polymères [44, 45]. L'ensemble des exemples et des lois présentés ci-dessus correspondent aux déplacements d'un seul type de cations présents dans le matériau, qui contribuent de façon prépondérante à la conductivité des échantillons. De nombreux travaux ont également été réalisés pour étudier la conductivité d'échantillons présentant des compositions plus complexes pour lesquels des effets compétitifs sur la conductivité ont été observés. C'est le cas par exemple lorsque plusieurs éléments ayant les mêmes fonctions dans le réseau vitreux se retrouvent simultanément dans la composition comme pour les formateurs ou les modificateurs de réseau. La prochaine section présente deux effets rencontrés dans des verres appelés effets d'alcalins mixtes et effets de formateurs mixtes.

➤ *Effets d'alcalins et formateurs mixtes*

L'effet d'alcalins et de formateurs mixtes pour différentes compositions de verres d'oxydes mais aussi de verres de chalcogénures a fait l'objet de nombreuses recherches [46-52]. Dans la plupart des cas, la compétition entre différents oxydes jouant le même rôle dans le réseau vitreux peut engendrer des valeurs de conductivités parfois très faibles pour de telles compositions. Les hypothèses pour expliquer ces phénomènes sont encore nombreuses (modifications structurales, percolation d'une phase conductrice, ...) et aucune d'entre elles ne permet de généraliser l'évolution de la conductivité en fonction de la température, de la fréquence ou de la composition. Afin d'illustrer ces phénomènes, les Figure II-11 et Figure II-12 mettent en évidence respectivement l'effet d'alcalins mixtes et de formateurs mixtes.

La Figure II-11, issue des travaux de M. Kim *et al.* [52], illustre l'effet d'alcalins mixtes sur la conductivité de verres boratés. Les auteurs ont étudié trois compositions différentes en substituant partiellement le lithium, soit par du sodium (verre LNBO), soit par du rubidium (verre LRBO), soit par ces deux alcalins (verre LNBRO). L'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température en coordonnées arrhéniennes présente toujours un comportement linéaire.

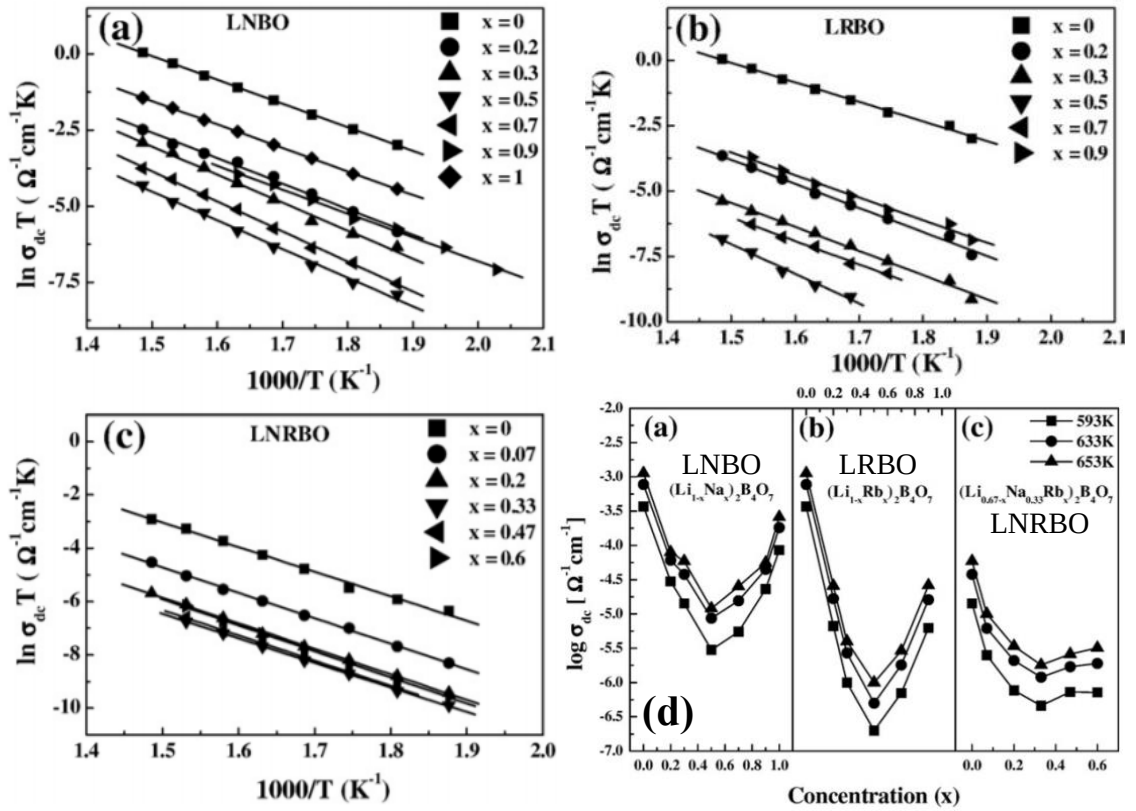


Figure II-11. Evolution de $\sigma_{dc} T$ en fonction de $1000/T$ pour différents verres boratés : (a)- $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2\text{O}_7$; (b)- $\text{Li}_{1-x}\text{Rb}_x\text{B}_2\text{O}_7$; (c)- $\text{Li}_{0.67-x}\text{Na}_{0.33}\text{Rb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ et mise en évidence de l'effet d'alcalins mixtes sur l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration molaire pour ces différents verres à différentes températures (d) [52]

En revanche, la substitution mole à mole du lithium par un autre alcalin ou deux autres alcalins entraîne une importante variation de la conductivité en fonction de la teneur en Li qui passe par un minimum avant d'augmenter vers la valeur caractéristique du second alcalin [46, 53]. Ce minimum est généralement obtenu autour de 50 % molaire de substitution et on peut observer une différence pouvant atteindre 4 ordres de grandeur. Aucune explication concrète ne semble avoir été donnée dans la littérature jusqu'à présent pour élucider ce phénomène d'alcalins mixtes et seuls quelques postulats sont émis. Ces derniers s'appuient sur des notions thermodynamiques et considèrent que, lorsqu'on est en présence d'un mélange exothermique, l'enthalpie libre partielle des constituants et donc la conductivité diminuent. En revanche, lorsque le mélange est endothermique, l'activité de l'alcalin est augmentée provoquant ainsi une conductivité plus importante. Dans ce cas, des phénomènes de séparations de phase peuvent se manifester et la thermodynamique ne permet plus à elle seule d'expliquer les variations de conductivités [34, 46].

La Figure II-12 met en évidence l'effet de formateurs mixtes (ici le silicium et le germanium) dans un verre de chalcogénure étudié par A. Pradel *et al.* [48]. Il est clairement observé que la conductivité augmente de façon significative pour des valeurs de x, représentant le pourcentage molaire en GeS_2 , comprises entre 0,5 et 0,64, puis diminue tout aussi brusquement. L'énergie d'activation du phénomène de transport de charge, également représentée sur ce graphique, montre des variations opposées avec une diminution entre les deux valeurs précédemment citées. A l'instar de l'effet d'alcalins mixtes, aucune théorie n'a été validée pour le moment afin d'expliquer les variations de la conductivité en fonction de la fraction molaire en oxydes formateurs de réseau.

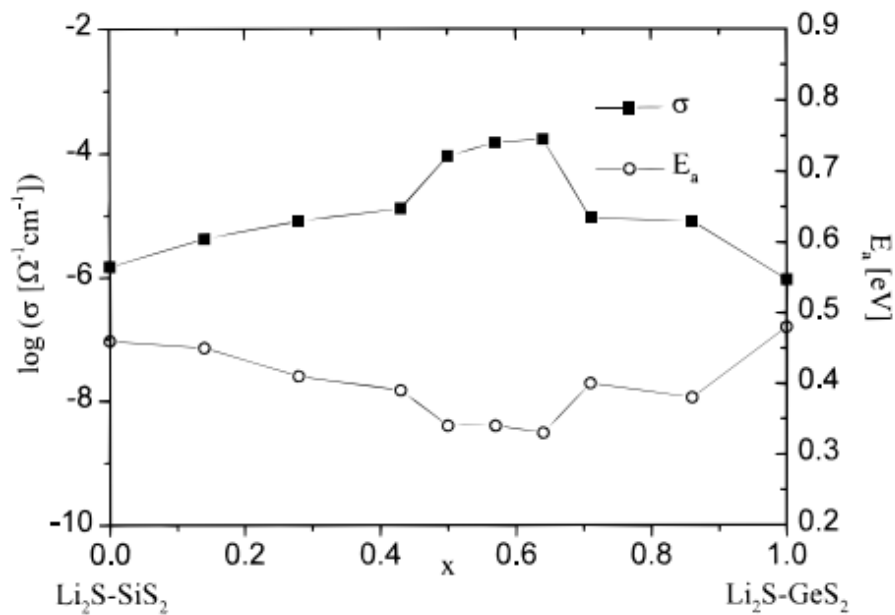


Figure II-12. Evolution de la conductivité à 25 °C et de l'énergie d'activation en fonction de la composition du système : $0.3 \text{ Li}_2\text{S} - 0.7 [x \text{ GeS}_2 - (1-x) \text{ SiS}_2]$ [48]

II.3.i.b) Conductivité dans les verres d'intérêt nucléaire

➤ Conductivité ionique et transformation de phases dans les verres nucléaires

Comme il a été présenté en introduction, les verres nucléaires sont composés d'un grand nombre d'oxydes et parfois de particules métalliques insolubles. Dans la majorité des cas, ils vont présenter une conductivité ionique assurée essentiellement par les ions alcalins présents. La conductivité va généralement respecter les deux lois (Arrhenius et VFT) précédemment décrites. Lors de ses travaux de thèse, C. Simonnet [28] est parvenue à simplifier la composition de la matrice du verre de référence R7T7 (exempte de platinoïdes), appelée FID, à seulement trois oxydes (SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O : verre SBN) pour obtenir les mêmes propriétés en termes de conductivité électrique (Cf Figure II-13).

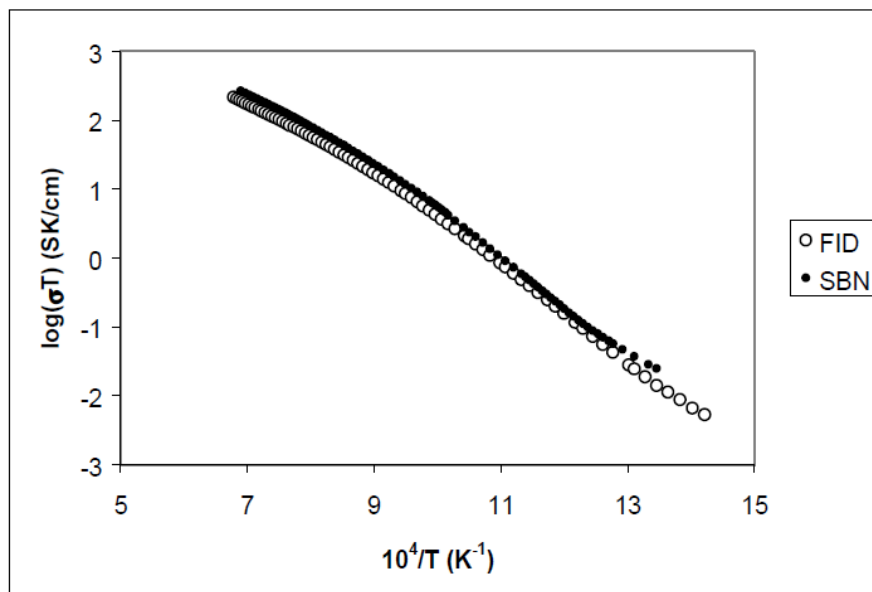


Figure II-13. Conductivité électrique de la matrice de type R7T7 (FID), et comparaison avec le verre modèle SBN : $55 \text{ SiO}_2 - 30 \text{ B}_2\text{O}_3 - 15 \text{ Na}_2\text{O}$ (% massiques) [28]

Au cours de cette étude, C. Simonnet a également étudié l'influence de la teneur en cation Na^+ sur la conductivité électrique de ces verres simplifiés représentatifs. En faisant varier le

pourcentage massique en Na_2O de ses verres simplifiés SBN tout en gardant un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ constant et égal à 55/30, elle a non seulement confirmé le rôle primordial joué par le cation sodium dans la conductivité en tant qu'entité mobile mais elle a aussi mis en évidence la possibilité de détecter des phénomènes de cristallisations et de séparations de phase par la mesure de conductivité. En effet, afin de déterminer les paramètres des équations empiriques, une loi linéaire est utilisée pour les températures en dessous de T_g (loi d'Arrhenius) et un ajustement d'une loi dérivée pour les températures au-delà de T_g (loi VFT). La dérivée de cette loi permet alors de mettre en évidence de tels phénomènes comme illustrés sur la Figure II-14 pour des verres SBN40 à gauche (cristallisation partielle) et SBN5 à droite (séparation de phase / dévitrification).

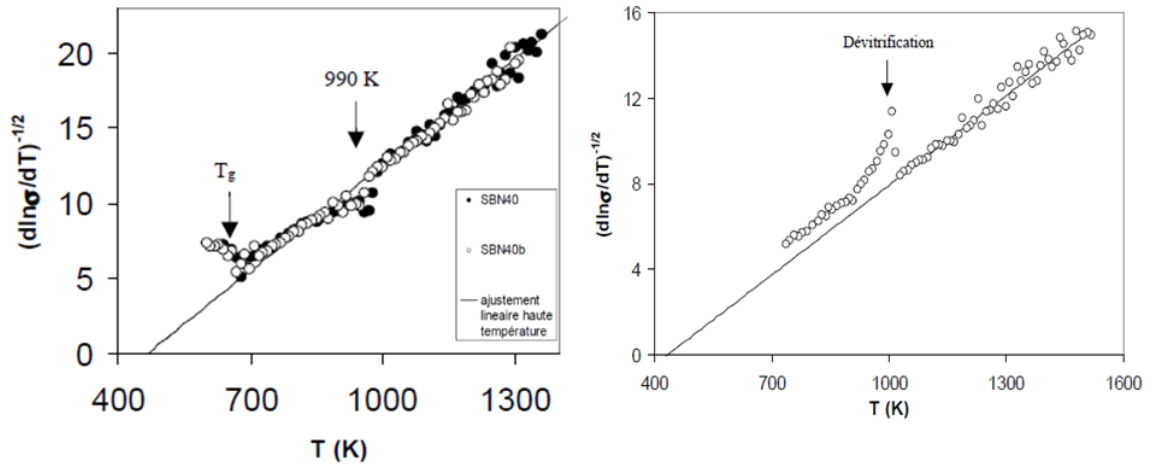


Figure II-14. Représentation de la conductivité sous la forme dérivée en fonction de T d'un verre SBN40 : 38,8 SiO_2 – 21,2 B_2O_3 – 40 Na_2O (à gauche) et d'un verre SBN5 : 61,5 SiO_2 – 33,5 B_2O_3 – 5 Na_2O (à droite) [28]

Ces transformations structurales ont été confirmées par des analyses thermiques et en microscopie électronique à balayage. La cristallisation partielle de l'échantillon SBN40 a été identifiée par l'obtention d'un pic exothermique en ATD et des cristaux ont pu être observés au MEB. Concernant le phénomène de séparation de phase, il n'a pas été révélé par l'analyse thermique différentielle et seule la microscopie électronique a permis de vérifier ce phénomène de dévitrification. La température de transition vitreuse est également observable lorsque cette représentation est utilisée et se manifeste par un éloignement de l'ajustement linéaire comme illustré sur le graphique de gauche du verre SBN40.

➤ Conductivité électronique dans les verres nucléaires et notion de percolation

Cette conductivité électronique a été étudiée dans le cadre notamment des travaux de C. Simonnet [26-28], R. Pflieger [30, 31] et B. Luckscheiter et C. Krause [54, 55]. Ces études ont mis en évidence l'influence des platinoïdes tels que des particules de RuO_2 qui sont très peu solubles dans le verre, pouvant augmenter de façon considérable la conductivité électrique du matériau si la fraction volumique de particules indissoutes se situe au-delà d'un seuil dit de percolation électrique. Cette percolation électrique s'explique alors par un transfert des électrons au travers d'une épaisseur de verre interparticule plus ou moins fine. Elle doit être différenciée d'une percolation dite physique dans laquelle les particules sont en contact direct.

Pour ce type de conductivité, le comportement arrhézien n'est alors plus observé en dessous de la température de transition vitreuse et la conductivité électrique devient indépendante de la température comme en témoigne les courbes obtenues par C. Simonnet [28] en Figure II-15.

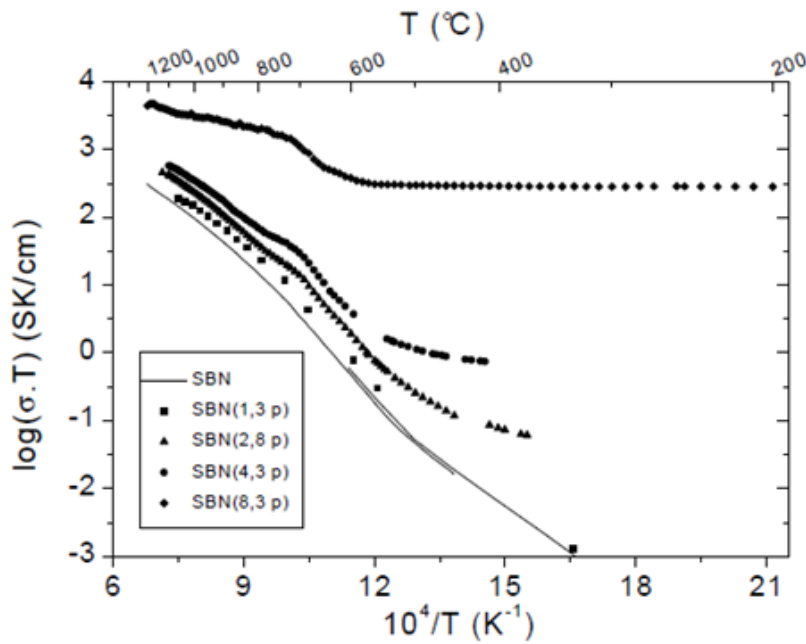


Figure II-15. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de RuO_2 dans un verre SBN [28]

Une loi de percolation a été utilisée par H. Scher pour représenter l'évolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique en particules conductrices [56] :

$$\sigma = \sigma_0(v - v_c)^t \quad (II-80)$$

avec σ_0 la conductivité effective des particules, v la fraction volumique des particules, t un exposant critique et v_c la fraction volumique critique i.e. le seuil de percolation.

Dans son étude, C. Simonnet [28] a déterminé grâce à cette loi des intervalles de valeurs de seuil (en % volumique) correspondant respectivement à [0,7-1,3 %] et [0,4-1,3 %] pour des mesures à l'état solide et liquide sur des verres SBN contenant une dispersion de particules polyédriques de RuO_2 . Elle a également déterminé la valeur de ce seuil pour une dispersion de particules en forme d'aiguilles ajoutée dans une matrice FID (équivalent au verre R7T7 initialement exempt de platinoïdes) qu'elle a estimé inférieur à 0,7 % volumique sans plus de précision du fait des compositions étudiées. Il est important de préciser que ces valeurs sont relativement faibles par rapport aux seuils obtenus pour d'autres matériaux dans lesquels un contact physique entre les particules conductrices est nécessaire ce qui n'est pas le cas des échantillons étudiés par C. Simonnet.

En effet, d'après H. Scher, un seuil de percolation beaucoup plus élevé égal à 16 % est généralement obtenu pour une dispersion aléatoire de particules sphériques métalliques dans une matrice isolante [56]. Différentes valeurs de ce seuil ont été obtenues pour d'autres morphologies et dispersion de particules :

- Concernant l'impact de la morphologie, le rapport de la longueur sur le diamètre des particules appelé rapport d'aspect est un paramètre important. Ainsi, lorsque ce rapport est égal à 100 et que les particules sont sous forme d'aiguilles, des valeurs de seuil plus faibles comprises entre 2 et 10 % sont généralement trouvées [57]. Dans le cas par exemple d'aiguilles de carbone de faible rapport d'aspect (typiquement de l'ordre de 10) dispersées dans une matrice polymère en nylon, les seuils de percolation obtenus sont proches de 16 % ce qui ne diffère pas ou très peu des valeurs obtenues pour des particules sphériques [58].

- Au sujet de la nature de la dispersion, par exemple une dispersion homogène de particules sphériques obtenue grâce à une élaboration par voie sol-gel permet d'obtenir un seuil de percolation relativement faible d'une valeur de 4 % volumiques [59].

D'un point de vue théorique, bien qu'il n'y ait pas de contact physique entre les particules, ce mécanisme de percolation peut s'expliquer par le fait que la distance entre particules métalliques va déterminer l'énergie à fournir pour franchir la barrière isolante, on parle dans ce cas d'effet tunnel [60]. Ce phénomène est généralement obtenu pour une épaisseur isolante inter particules inférieure au nanomètre.

Par ailleurs, lorsque les particules sont séparées par une épaisseur isolante plus importante comme dans le cas des composites verre-RuO₂ de C. Simonnet, le seuil de percolation peut également être diminué du fait d'interactions physico-chimiques particulières avec la matrice. Plusieurs explications ont été formulées au sujet de ces interactions : pour K. Adachi *et al.* [61], la matrice vitreuse aurait tendance à se structurer différemment autour des particules de RuO₂. G. Pike *et al.* [62] et E. Gofuku *et al.* [63] parlent plutôt d'un dopage en défauts structuraux au niveau des couches inter-particule tandis que pour T. Yamaguchi *et al.* [59] et Y-M. Chiang *et al.* [64], il s'agirait d'une solubilisation locale de l'oxyde RuO₂. Cette présence de ruthénium dissous notamment semble en effet avoir une influence sur le seuil de percolation électrique et donc sur la conductivité du matériau d'après les travaux réalisés au LDMC [26-28, 30, 31, 65, 66]. Bien que différentes, toutes ces hypothèses convergent vers la modification physico-chimique de l'interface particule/matrice. On ne parle plus de percolation électrique par effet tunnel pour qualifier ce type de mécanisme mais d'une conduction par saut ou « hopping » qui autorise des distances inter-particules supérieures à celles caractéristiques de l'effet tunnel (généralement < 1 nm).

D'autres platinoïdes tels que le palladium (Pd) ou le rhodium (Rh) ne sont pas solubles dans le verre nucléaire et sont conducteurs électroniques. Mais il n'existe pas d'études à ce jour concernant leur impact sur la conductivité électrique des verres nucléaires.

II.3.ii. Propriétés diélectriques des matériaux

Cette sous-partie traite des propriétés diélectriques des matériaux et plus particulièrement de la permittivité diélectrique. Elle vient compléter le paragraphe II.2.ii sur les notions d'isolation et de polarisation des matériaux diélectriques. Après une présentation rapide de ces propriétés, quelques résultats issus de la littérature obtenus pour différents types de verres sont présentés.

II.3.ii.a) Généralités et applications

Les propriétés diélectriques des matériaux telles que la permittivité diélectrique s'étudient principalement dans les domaines de l'isolation électrique et dans la microélectronique, pour évaluer l'aptitude des matériaux à emmagasiner des charges électriques, autrement dit de l'énergie, et pour leur importance dans l'augmentation des vitesses de propagation des signaux dans les lignes de transmissions [13]. Pour ces applications, les polymères sont particulièrement intéressants car ils permettent par exemple de diminuer les temps de transmissions des signaux [67]. L'application visée détermine ainsi le choix du matériau dont la permittivité sera choisie faible ou élevée. Un matériau présentant une permittivité élevée permet d'augmenter la quantité d'énergie stockée tandis qu'un matériau de faible permittivité est préféré pour diminuer les temps de transmission des signaux. Le domaine de l'électrotechnique requiert également des matériaux diélectriques. Concernant l'isolation des lignes électriques aériennes à haute tension par exemple, les matériaux vitreux présentent les meilleures caractéristiques non seulement d'un point de vue isolation mais également mécanique [68]. Enfin, les matériaux composites tels que des matrices polymères incorporant des particules inorganiques céramique sont de plus en plus utilisés afin de combiner les avantages de chacun des constituants [69].

La polarisation P peut évoluer de façon linéaire ou non avec le champ électrique E (Figure II-16). Les propriétés non linéaires des diélectriques comme leur ferroélectricité ou piézoélectricité entre autres sont utilisées pour des applications spécifiques.

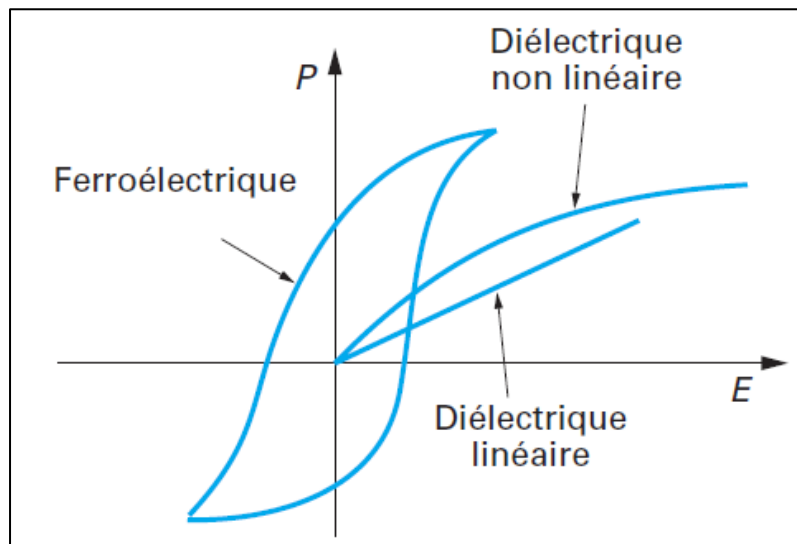


Figure II-16. Relation entre P et E pour différents types de diélectriques [5]

A titre indicatif, dans le Tableau II-2 sont reportées quelques caractéristiques diélectriques pour différents matériaux :

Tableau II-2. Caractéristiques de quelques diélectriques [70]

Type de diélectrique	Polymères		Oxydes						
Famille	Papier imprégné	Films plastiques	Verres	Mica	Céramiques type I	Céramiques type II	Électrolytiques	High-K	Low-K
Constante diélectrique	6-7	2-4	5-7	6	10-100	1 000-15 000	Ta ₂ O ₅ : 27 Al ₂ O ₃ : 8-10	HfO ₂ : 24	SiO ₂ poreuse : 2
Rigidité diélectrique kV/mm	50-100	300-600 (ep. 10 µm) Kapton : 7 000	100-400	400-1 000	5	6	600	7	8
Gamme de valeurs et tension	200 V-20 kV 100 nF-1 000 µF	50 V-20 kV 1 nF-1 000 µF	100 V-100 kV 1 pF-10 nF	100 V-100 kV 1 pF-10 nF	10 V-100 kV 1 pF-10 nF	10 V-100 V 100 pF-10 µF	10 V-1 000 V 1 µF-10 mF	10 V fF	10 V fF
Utilisation	Redressement de cos ϕ , filtrage HT	Électronique BF et MF, électronique de puissance	Applications spatiales/militaires	HF-VHF, circuits puissance snubbers	HF-VHF	Découplage	Filtrage	IC	IC

II.3.ii.b) La permittivité diélectrique des matériaux

La permittivité est l'une des principales propriétés étudiées pour déterminer les meilleurs matériaux à utiliser selon les applications visées. Elle dépend de nombreux paramètres dont les effets sont détaillés dans la suite de ce paragraphe. Les verres borosilicatés sont utilisés la plupart du temps avec des céramiques pour former des matériaux composites dans le but de diminuer les températures de frittage tout en conservant une faible constante diélectrique (synonyme de transmission rapide des signaux). Les études de la permittivité de verres borosilicatés en fonction de paramètres tels que la température et la fréquence sont donc très importantes pour cette application et vont également nous servir pour la compréhension des phénomènes qui nous intéressent dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires par le procédé du creuset froid.

➤ Influence de la température et de la fréquence

La dépendance en température et en fréquence de la permittivité des matériaux ne respecte pas de lois générales basées sur des relations mathématiques comme c'est le cas pour la conductivité électrique présentée plus haut dans ce chapitre. Néanmoins pour des matériaux de compositions proches, les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité diélectrique semblent respecter une même évolution avec la température et la fréquence.

En effet, différents travaux de recherche portant sur l'évolution de la permittivité d'échantillons de verres borosilicates ont amené des résultats et des conclusions allant dans le même sens. En exemple, on peut citer des travaux réalisés à plusieurs décennies d'intervalle : ceux de J. Simmons *et al.* en 1979 [18] et ceux de I. Kashif *et al.* en 2016 [71].

En 1979, J. Simmons *et al.* se sont intéressés à un verre borosilicate riche en silice obtenu à partir d'un borosilicate alcalin traité thermiquement afin de favoriser la séparation de phases et en supprimant les phases riches en alcalin et en bore par attaque dans un bain d'acide chlorhydrique pendant 56 heures. Après lavage, séchage et frittage, la composition finale du verre obtenu, exprimé en pourcentage massique est la suivante : 4,5 % B_2O_3 et 95,5 % SiO_2 avec quelques centaines de ppm de sodium. La partie réelle de la permittivité de cet échantillon a été mesurée pour différentes températures et tracée en fonction de la fréquence de mesure. La Figure II-17 extraite de [18] représente cette évolution.

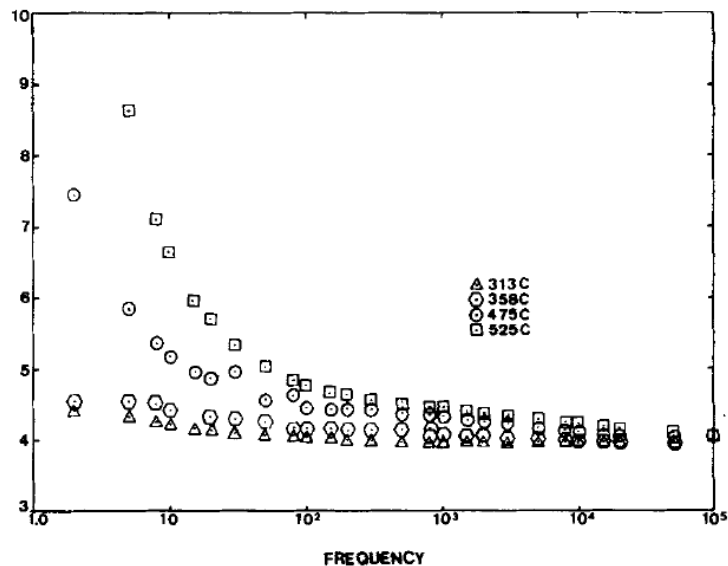


Figure II-17. Evolution de la partie réelle de la permittivité complexe d'un échantillon de verre borosilicaté en fonction de la fréquence pour différentes températures [18]. Remarque : cette figure issue de l'article d'origine ne présente pas de titre sur l'axe des ordonnées mais il s'agit bien de la partie réelle de la permittivité diélectrique et l'axe des abscisses représentant la fréquence est exprimée en Hz.

Sur cette courbe, on constate que la permittivité diminue lorsque la fréquence augmente et que cette diminution est d'autant plus marquée que la température est élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la permittivité aux basses fréquences est associée en partie aux phénomènes capacitifs de polarisations d'électrodes provenant eux-mêmes de l'accumulation de charges d'espace à l'interface électrode-échantillon. Sur une large gamme de fréquence, la permittivité n'est en revanche pas affectée par cette polarisation d'électrode même aux plus basses températures et tend vers une valeur limite aux hautes fréquences notée ϵ_∞ et déterminée par J Simmons *et al.* à 3,95 [18]. Cette polarisation d'électrode rend difficile l'observation directe des phénomènes de relaxation diélectrique pouvant avoir lieu au sein de l'échantillon et le recours au module diélectrique complexe M^* est un moyen de contourner ce problème en comparant la valeur expérimentale et la valeur théorique calculée pour un seul processus de relaxation. Pour ce faire, on détermine la constante de temps d'un circuit équivalent composé d'une résistance associée en parallèle à un condensateur. Ce circuit correspond à un seul phénomène de relaxation au sein de l'échantillon. La constante de temps τ du circuit, déterminée de façon théorique par le produit $\tau = RC$ et de façon expérimentale par $\tau = (\epsilon_s \epsilon_0) / \sigma_0$ où les paramètres sont extraits des courbes de conductivité et de permittivité, est ensuite utilisée pour calculer le module électrique théorique associé à un seul phénomène de relaxation. L'évolution en fonction de la fréquence des composantes du module électrique expérimental déterminée par : $M^*(f) = 1/\epsilon^*(f)$ est comparée avec les courbes théoriques et permet de confirmer ou non la présence d'un seul processus de relaxation. Dans l'étude de J. Simmons *et al.* [18], les courbes de modules diélectriques obtenues représentée sur la Figure II-18 permettent de dire qu'un seul phénomène de relaxation intervient au sein de l'échantillon.

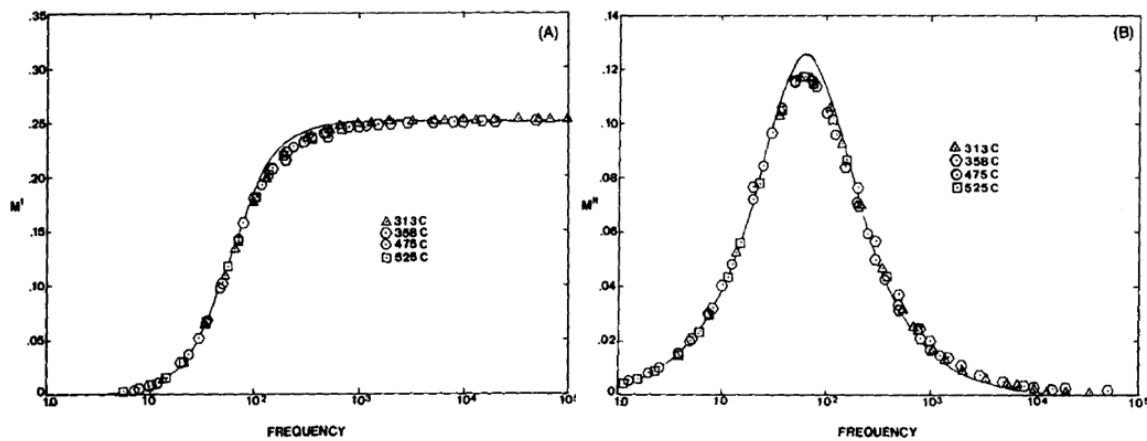


Figure II-18. Partie réelle (A) et imaginaire (B) du module électrique complexe expérimental (symboles) et théorique (ligne) pour différentes températures [18]

Dans leur étude, I Kashif *et al.* [71] se sont intéressés au comportement d'un verre borosilicaté contenant du lithium de formule : $35\text{LiO}_2\text{-}31\text{B}_2\text{O}_3\text{-}34\text{SiO}_2$ (% molaires). Ils ont alors regardé dans un premier temps, comme J. Simmons *et al.*, la dépendance en fréquence de la permittivité puis ont ensuite étudié les variations de ce paramètre en fonction de la température. Les résultats obtenus sont reportés sur les graphiques de la Figure II-19 (températures exprimées en kelvin dans la figure de gauche).

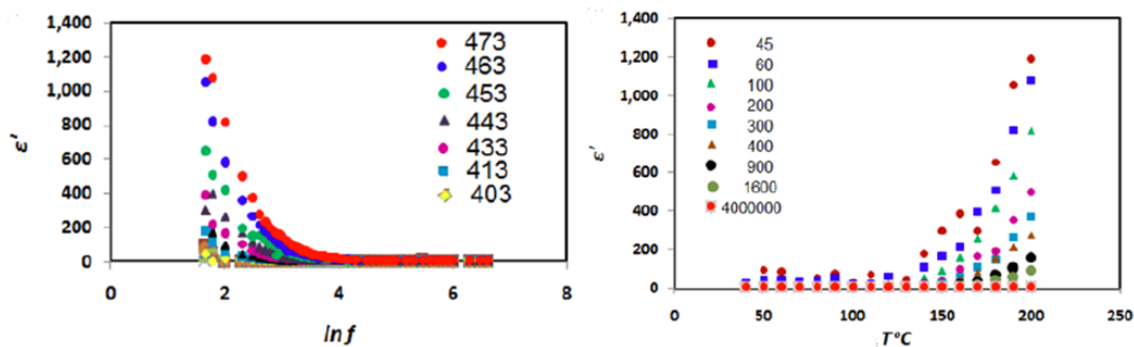


Figure II-19. Evolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes températures (à gauche) et en fonction de la température pour différentes fréquences (à droite) d'un échantillon de verre borosilicate alcalin [71]

Sur le graphique de gauche, ϵ' présente la même évolution en fonction de la fréquence que les observations réalisées par J. Simmons *et al.* avec une forte dispersion des valeurs à basse fréquence d'autant plus marquée que la température est élevée puis une convergence vers une valeur limite à haute fréquence. Bien que les températures d'étude ne soient pas similaires, les ordres de grandeur pour la permittivité varient de façon importante et peuvent s'expliquer par la différence de composition des échantillons. Dans l'échantillon étudié par J. Simmons *et al.*, on est en présence d'un verre de silice quasi pur avec des ions Na^+ présents en très faible quantité tandis que le verre étudié par I. Kashif *et al.* est un borosilicate contenant des ions Li^+ en quantité importante. Cette différence au niveau des concentrations en cations peut expliquer les valeurs de permittivité diélectrique obtenues notamment aux plus faibles fréquences. Comme expliqué précédemment, l'augmentation de ϵ' avec la diminution de la fréquence est associée à des phénomènes d'accumulation de charges aux électrodes de mesures. Le fait d'augmenter la concentration en porteurs de charge implique alors naturellement une augmentation de la permittivité diélectrique. Bien que les valeurs de permittivité diélectrique à hautes fréquences obtenues par I. Kashif *et al.* ne soient pas données, il est possible de supposer qu'elles se rapprochent des valeurs obtenues par J. Simmons *et al.*

Concernant le graphique de droite de la Figure II-19, la permittivité augmente fortement lorsque la température s'élève également. Là encore, le rôle du lithium en tant qu'entité mobile au

sein du réseau est mis en avant ainsi que celui de la diminution de l'énergie de liaison afin d'expliquer cette observation. L'action combinée de ces deux phénomènes provoque l'augmentation de la diffusion et de l'oscillation au sein du réseau vitreux des porteurs de charges.

D'autres études sur d'autres types de verres ont révélé les mêmes tendances concernant les variations de la permittivité avec la température et la fréquence. Les travaux réalisés notamment par des équipes de recherche en Inde [21, 72, 73] sur des verres boratés et silicatés en constituent des exemples concrets.

Cette section a permis de présenter les variations de la permittivité avec la température et la fréquence et d'identifier le rôle joué notamment par les ions mobiles sur cette propriété. Il a également été décrit que les phénomènes de relaxation au sein d'un échantillon vitreux pouvaient être étudiés en recourant à l'expression du module diélectrique complexe. Dans la prochaine section l'effet de la composition sur la permittivité est présenté au travers là encore de différentes études issues de la littérature.

➤ Effet de la composition

La connaissance de la structure de verres borosilicatés en lien avec leur composition est d'un grand intérêt afin de comprendre l'évolution de leurs propriétés physiques et en particulier de leur permittivité. En effet, l'ajout plus ou moins important d'oxydes modificateurs de réseau par exemple va non seulement jouer sur la structure du verre mais également sur ses propriétés diélectriques en créant des défauts de liaison.

Ces observations ont été mises en évidence lors de l'étude par X. Zhang *et al.* [74] de verres aluminoborosilicates avec différentes proportions d'oxyde de magnésium et d'oxyde de calcium (compositions reportées dans le Tableau II-3).

Tableau II-3. Compositions des échantillons étudiés par X. Zhang *et al.* [74]

Sample	Mole fraction				
	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
G1	10	20	50	20	0
G2	10	20	50	15	5
G3	10	20	50	10	10
G4	10	20	50	5	15
G5	10	20	50	0	20

Ils ont corrélé des études structurales sur le réseau vitreux (oxygènes non pontants, coordination du bore et température de transition vitreuse) avec les propriétés diélectriques des verres représentées sur le graphe de la Figure II-20 :

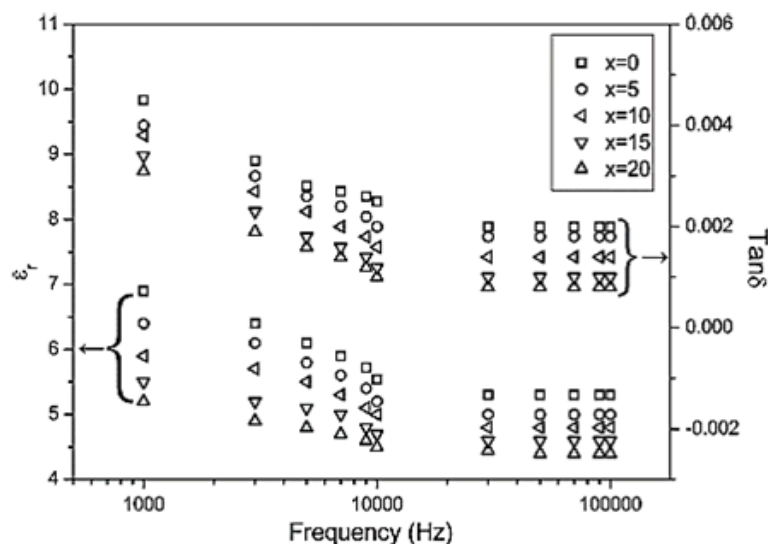


Figure II-20. Variation de la permittivité et de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la fréquence pour des verres $x\text{MgO}-(20-x)\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ [74]

Sur la Figure II-20, l'influence de l'oxyde de magnésium sur la permittivité ainsi qu'une autre propriété diélectrique fréquemment étudiée à savoir l'angle de pertes (représenté par $\tan\delta$) est clairement mise en évidence. En effet, à fréquence égale, un échantillon dont la composition est plus riche en MgO présente une permittivité et des pertes diélectriques moins importantes. Les études microstructurales de ces verres ont révélé que l'ajout d'oxyde de magnésium au détriment de l'oxyde de calcium entraîne une augmentation de la rigidité du réseau. Bien que la substitution des ions Ca^{2+} par des ions Mg^{2+} de taille plus petite (donc plus mobile) devrait entraîner une augmentation de la permittivité, les auteurs expliquent en partie l'obtention de l'évolution opposée par cette augmentation de la rigidité du réseau. Un dernier point concernant l'ajout d'oxyde de magnésium est que l'ion Mg^{2+} possède une polarisabilité électronique plus faible que l'ion Ca^{2+} ce qui constitue une cause supplémentaire de la baisse de la permittivité lors de la substitution.

L'effet de l'oxyde de titane dans des verres boratés contenant du lithium et du magnésium a également permis d'obtenir des informations liées notamment à la présence d'entités $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en plus ou moins grandes proportions jouant respectivement le rôle de modificateur et formateur de réseau [75]. De plus, dans des verres $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, la formation d'hétérogénéités (microcristallites TiO_2 rutile ou anatase de 100 nm de longueur) obtenues par traitement thermique sous atmosphère réductrice du verre initialement homogène, entraîne une réponse diélectrique différente du matériau [76]. En effet, dans les verres traités thermiquement, une forte augmentation de la partie réelle de la permittivité et l'apparition d'un épaulement dans l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence sont observées. Ceci est la conséquence de deux mécanismes distincts intervenant dans la réponse électrique du matériau. Les interfaces verres-cristallites créées par le traitement thermique sous atmosphère contrôlée favorisent le phénomène de polarisation d'interface (relaxation de Maxwell-Wagner) révélé également par la présence d'un second demi-cercle dans le diagramme d'impédance venant s'ajouter à l'arc de cercle correspondant à la réponse de la phase vitreuse riche en SiO_2 . Ce processus de relaxation de Maxwell-Wagner (ou Maxwell-Wagner-Sillars : MWS) s'obtient dans le cas d'un matériau composé d'au moins deux phases présentant des propriétés électriques différentes (conductivité électrique et permittivité diélectrique). Du fait de cette différence de propriétés électriques, les porteurs de charges présents dans le matériau s'accumulent aux interfaces séparant deux phases entraînant une contribution à la polarisation diélectrique globale et donc à la permittivité diélectrique totale du matériau. Le phénomène de polarisation d'électrode peut d'ailleurs être considéré comme une relaxation de type MWS particulière.

Nous avons vu dans cette section que la permittivité diélectrique mais aussi l'angle de pertes, propriétés importantes pour la compréhension des phénomènes de polarisation dans les matériaux,

variaient principalement avec la température et la fréquence du fait des mouvements des porteurs de charges. Dans le cas des verres d'oxydes ces mouvements entraînent la formation de dipôles qui s'orientent sous l'effet d'un champ électrique et sont caractéristiques de la polarisation d'orientation. De plus, cette dernière se manifeste à des fréquences accessibles expérimentalement mais qu'il faut dissocier de la polarisation due aux phénomènes d'accumulation de charges ou polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner) susceptibles de se produire en présence d'hétérogénéités dans la matrice vitreuse. Il a également été question dans cette section de l'influence de la composition et de la microstructure sur ces propriétés, ce qui a permis de montrer qu'une étude suffisamment approfondie était nécessaire afin d'interpréter de façon pertinente les résultats obtenus.

Cette troisième sous-partie a permis de détailler les propriétés électriques et diélectriques d'intérêts des verres entrant dans le cadre de cette thèse et de présenter certains paramètres pouvant influencer de manière plus ou moins importante ces propriétés. Nous avons vu que la conductivité électrique pouvait être de type ionique ou électronique selon la composition des matériaux étudiés. La conductivité ionique d'échantillons de verres dépend fortement de la température et de la fréquence suivant des relations bien adaptées aux différentes compositions de verres. La conductivité électronique des verres contenant des platinoïdes, bien plus élevée que la conductivité ionique, est généralement décrite par une loi de percolation pour représenter l'évolution de la conductivité en fonction de la quantité de particules métalliques. La permittivité diélectrique des matériaux dépend aussi principalement de la température et de la fréquence. Dans cette troisième sous-partie, nous avons pu, au travers de résultats obtenus par divers auteurs, montrer que la permittivité des verres en général diminuait avec la fréquence et augmentait avec la température. La composition et la microstructure des échantillons étudiés sont des paramètres déterminants qui conditionnent les résultats des mesures de permittivité pas toujours évidents à interpréter sans des analyses complémentaires.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Le procédé de vitrification des déchets nucléaires en creuset froid, implanté en 2010 à l'usine de La Hague, repose sur la circulation d'un courant électromagnétique directement induit dans la charge (fritte + calcinât) présente dans le creuset. Outre l'avantage d'atteindre des températures plus élevées qui permettent par conséquent la vitrification de façon pérenne de matériaux plus corrosifs, il en ressort deux problématiques principales :

- s'assurer d'une part de la bonne circulation du courant électromagnétique au sein du bain de verre,
- vérifier d'autre part le comportement isolant électrique de la couche de verre solide formée sur les parois des divers éléments (autocreuset)

Le bilan non exhaustif de connaissances issues de plusieurs sources bibliographiques réalisé dans ce chapitre a permis d'améliorer la compréhension des phénomènes liés aux mouvements et aux transports des charges électriques au sein des matériaux à l'état solide et à l'état fondu, en particulier dans les verres de borosilicates. Il a notamment permis d'identifier deux propriétés principales à savoir la conductivité électrique et la permittivité diélectrique, dont l'étude représente un enjeu primordial dans la maîtrise du procédé.

La conductivité dans les matériaux est assurée par les mouvements des porteurs de charges électriques (ions et électrons) sur de longues distances à l'échelle de l'échantillon. Elle permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants électriques. Elle se décompose en deux types selon les particules considérées : on distingue la conductivité ionique contrôlée par les mouvements des ions et la conductivité électronique imposée par les électrons. Des lois empiriques permettent d'étudier sa dépendance en fonction notamment de la température et de la fréquence.

La permittivité quant à elle est liée à des phénomènes de polarisation et s'étudie principalement dans le domaine de la microélectronique dans lequel on cherche à minimiser les pertes d'énergie lors du transport d'information. Pour des raisons similaires, cette propriété est également très étudiée dans le domaine de l'isolation électrique où l'on cherche à connaître la capacité des matériaux à emmagasiner de l'énergie sous forme de charge électrique. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules constitutives du matériau s'orientent plus ou moins aisément et rapidement dans le sens du champ électrique. La permittivité dépend alors de nombreux paramètres intrinsèques (compositions, microstructures...) et extrinsèques (température du milieu environnant, fréquence du champ, ...) du matériau étudié.

Enfin, dans le cas de matériaux multiphasés tels que les verres nucléaires, ces propriétés peuvent présenter des écarts par rapport à des matériaux homogènes. Cette différence de comportement peut par exemple être obtenue en présence d'effets d'interfaces tels que celui de la relaxation de Maxwell-Wagner-Sillars ajoutant une contribution à la polarisation globale du matériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Ferreira, Cours d'électrostatique - électrocinétique, Diplôme d'études universitaires générales - Science de la matière (DEUG - SMa), Université Joseph Fournier, Grenoble, 2001-2002.
- [2] J. Ferreira, Cours de magnétostatique, Diplôme d'études universitaires générales - Science de la matière (DEUG - SMa), Université Joseph Fournier, Grenoble, (2001-2002).
- [3] J.-C. Peuzin, D. Gignoux, Physique des diélectriques: Avec problèmes et exercices corrigés, L'Editeur: EDP Sciences 2009.
- [4] R. Coelho, B. Aladenize, Les diélectriques: propriétés diélectriques des matériaux isolants, Hermès 1993.
- [5] R. FOURNIE, R. COELHO, Diélectriques: bases théoriques, Techniques de l'ingénieur. Génie électrique (2000).
- [6] E. Warburg, F. Tegetmeier, Ueber die electrolytische Leitung des Bergkrystalls, Annalen der Physik 271(11) (1888) 455-467.
- [7] F. Haber, S. Tolloczko, Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen, Zeitschrift für anorganische Chemie 41(1) (1904) 407-441.
- [8] J. Curie, Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et sur la conductibilité des corps cristallisés, La Lumière électrique 1888.
- [9] A. Rolle, V. Thoreton, C. Pirovano, O. Lafon, R.-N. Vannier, Conducteurs ioniques par ions oxyde, Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie base documentaire : TIB106DUO(ref. article : af6711) (2015).
- [10] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy states, Solid State Ionics 105(1-4) (1998) 237-242.
- [11] H. Pablo, Synthèse bibliographique - Mécanismes de diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt nucléaire, Note Technique CEA - SECM/NT/2015.30, (2015).
- [12] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides. , 1985.
- [13] J.-M. Bureau, Propriétés diélectriques des polymères, Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés base documentaire : TIB271DUO(ref. article : e1850) (2016).
- [14] J.-P. Manceau, Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008
- [15] S. Sanghi, A. Sheoran, A. Agarwal, S. Khasa, Conductivity and dielectric relaxation in niobium alkali borate glasses, Physica B: Condensed Matter 405(24) (2010) 4919-4924.
- [16] C. Menguy, Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides, Techniques de l'ingénieur Matériaux à propriétés électriques et optiques base documentaire : TIB375DUO(ref. article : d2310) (1997).
- [17] A. Kahouli, Spectroscopie diélectrique appliquée aux polymères, Techniques de l'ingénieur Matériaux isolants en électrotechnique base documentaire : TIB255DUO(ref. article : d2308) (2016).
- [18] J.H. SIMMONS, P.B. ELTERMAN, C.J. SIMMONS, R.K. MOHR, Dielectric Relaxation in High-Silica Borosilicate Glasses, Journal of the American Ceramic Society 62(3-4) (1979) 158-161.
- [19] M.S. Meikhall, I.A. Gohar, A.A. Megahed, Lithium borosilicate glasses as electrolyte for solid state batteries, Journal of Physics D: Applied Physics 26(7) (1993) 1125.
- [20] K. El-Egili, AC conductivity of some alkali borosilicate glasses, Journal of Physics: Condensed Matter 8(19) (1996) 3419.
- [21] A. Sheoran, S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V.P. Seth, Impedance spectroscopy and dielectric relaxation in alkali tungsten borate glasses, Journal of Alloys and Compounds 475(1-2) (2009) 804-809.

- [22] S. Orłowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Ecole Centrale de Lyon, 2003
- [23] K.C. Kao, Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes, Academic Press 2004.
- [24] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Effect of composition on ionic transport in SiO₂-B₂O₃-Na₂O glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(26-27) (2006) 2731-2736.
- [25] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Physical Review B* 75(5) (2007).
- [26] C. Simonnet, A. Grandjean, Mixed ionic and electronic conductivity of RuO₂-glass composites from molten state to glassy state, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(19-20) (2005) 1611-1618.
- [27] C. Simonnet, A. Grandjean, J. Phalippou, Electrical behavior of platinum-group metals in glass-forming oxide melts, *Journal of Nuclear Materials* 336(2-3) (2005) 243-250.
- [28] C. Simonnet, Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes: effet de l'incorporation de particules de RuO₂, Thèse, Université Montpellier 2, 2004
- [29] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean, Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state, *Review of Scientific Instruments* 74(5) (2003) 2805-2810.
- [30] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, M. Allix, A. Grandjean, Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *Journal of Nuclear Materials* 389(3) (2009) 450-457.
- [31] R. Pflieger, M. Malki, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, Electrical Conductivity of RuO₂-Borosilicate Glasses: Effect of the Synthesis Route, *Journal of the American Ceramic Society* 92(7) (2009) 1560-1566.
- [32] E. Warburg, Ueber die Electrolyse des festen Glases, *Annalen der Physik* 257(4) (1884) 622-646.
- [33] A. Pradel, M. Ribes, Ionic conductive glasses, *Materials Science and Engineering: B* 3(1) (1989) 45-56.
- [34] J.L. Souquet, D. Coppo, Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique, *Le Journal de Physique IV* 02(C2) (1992) C2-75-C2-86.
- [35] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique, (1972).
- [36] J.L. Souquet, M.L. Nascimento, A.C. Rodrigues, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, *J Chem Phys* 132(3) (2010) 034704.
- [37] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Phys. Z* 22 (1921) 645-646.
- [38] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 156(1) (1926) 245-257.
- [39] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 8(6) (1925) 339-355.
- [40] A.K. Jonscher, UNIVERSAL DIELECTRIC RESPONSE, *Nature* 267(5613) (1977) 673-679.
- [41] Á.W. Imre, S. Voss, H. Mehrer, Ionic conduction, diffusion and glass transition in 0.2[XNa₂O·(1-X)Rb₂O]·0.8B₂O₃, *Journal of Non-Crystalline Solids* 333(3) (2004) 231-239.
- [42] G. Gruener, P. Odier, D. De Sousa Meneses, P. Florian, P. Richet, Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts, *Physical Review B* 64(2) (2001).
- [43] S. Bale, S. Rahman, Electrical conductivity studies of Bi₂O₃-Li₂O-ZnO-B₂O₃ glasses, *Materials Research Bulletin* 47(5) (2012) 1153-1157.

- [44] K. Prabakar, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, Dielectric and electric modulus properties of vacuum evaporated Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te thin films, *Materials Science and Engineering: B* 98(3) (2003) 225-231.
- [45] M. Mokni, A. Kahouli, F. Jomni, J.-L. Garden, E. Andre, A. Sylvestre, Dielectric Investigation of Parylene D Thin Films: Relaxation and Conduction Mechanisms, *The Journal of Physical Chemistry A* 119(35) (2015) 9210-9217.
- [46] R. Charles, The mixed alkali effect in glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 48(8) (1965) 432-433.
- [47] A. Bunde, P. Maass, Anomalous ion transport in glasses, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 191(1-4) (1992) 415-425.
- [48] A. Pradel, C. Rau, D. Bittencourt, P. Armand, E. Philippot, M. Ribes, Mixed Glass Former Effect in the System 0.3 Li₂S– 0.7 [(1– x) SiS₂– x GeS₂]: A Structural Explanation, *Chemistry of materials* 10(8) (1998) 2162-2166.
- [49] F. Berkemeier, S. Voss, Á.W. Imre, H. Mehrer, Molar volume, glass-transition temperature, and ionic conductivity of Na- and Rb-borate glasses in comparison with mixed Na–Rb borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(52-54) (2005) 3816-3825.
- [50] A.W. Imre, S.V. Divinski, S. Voss, F. Berkemeier, H. Mehrer, A revised view on the mixed-alkali effect in alkali borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(8) (2006) 783-788.
- [51] M.D. Ingram, C.T. Imrie, I. Konidakis, Activation volumes and site relaxation in mixed alkali glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(30-31) (2006) 3200-3209.
- [52] M. Kim, H. Choi, C. Song, G. Jin, Y. Rim, Y. Yang, Ionic conductivity in borate glasses with three types of mixed alkali cations, *Solid State Ionics* 180(6-8) (2009) 527-530.
- [53] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des matériaux - 16.Céramiques et verres : Principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [54] C. Krause, B. Luckscheiter, Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste, *Journal of materials research* 6(12) (1991) 2535-2546.
- [55] B. Luckscheiter, Glass products for the vitrification of HLLW in a Joule-heated ceramic melter and the effects of platinoids on the glass properties, *American Society of Mechanical Engineers*, New York, NY (United States), 1993.
- [56] H. Scher, R. Zallen, Critical density in percolation processes, *The Journal of Chemical Physics* 53(9) (1970) 3759-3761.
- [57] W. Thongruang, R.J. Spontak, C.M. Balik, Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study, *Polymer* 43(13) (2002) 3717-3725.
- [58] A. Dani, A.A. Ogale, Electrical percolation behavior of short-fiber composites: Experimental characterization and modeling, *Composites science and technology* 56(8) (1996) 911-920.
- [59] T. Yamaguchi, Y. Nakamura, Sol-Gel Processing and Conduction Mechanism of RuO₂-Glass Thick-Film Resistors, *Journal of the American Ceramic Society* 78(5) (1995) 1372-1374.
- [60] P. Sheng, J. Klafter, Hopping conductivity in granular disordered systems, *Physical Review B* 27(4) (1983) 2583.
- [61] K. Adachi, S. Iida, J. Ishigame, S. Sekihara, Microstructural glass modifications in as-fired and high-voltage-surged RuO₂-based thick film resistors, *Journal of materials research* 6(8) (1991) 1729-1735.
- [62] G. Pike, C. Seager, Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors, *Journal of Applied Physics* 48(12) (1977) 5152-5169.
- [63] E. Gofuku, T. Ogama, H. Takasago, Surface-modified RuO₂-based thick film resistors using Nd: YAG laser, *Journal of Applied Physics* 66(12) (1989) 6126-6131.
- [64] Y.M. Chiang, L.A. Silverman, R.H. French, R.M. Cannon, Thin Glass Film between Ultrafine Conductor Particles in Thick-Film Resistors, *Journal of the American Ceramic Society* 77(5) (1994) 1143-1152.

- [65] H. Boucetta, Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité, Montpellier 2, 2012
- [66] H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravaux, X. Carrier, S. Casale, S.p. Gossé, A.I. Monteiro, S. Schuller, Mechanism of RuO₂ crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach, *Inorganic chemistry* 51(6) (2012) 3478-3489.
- [67] G. Maier, Low dielectric constant polymers for microelectronics, *Progress in polymer science* 26(1) (2001) 3-65.
- [68] J.-M. George, Verres pour l'isolement électrique, *Techniques de l'ingénieur Sciences et technologies du verre base documentaire : TIB573DUO*(ref. article : d2325) (2016).
- [69] S.-H. Xie, B.-K. Zhu, Z.-K. Xu, Y.-Y. Xu, Preparation and properties of polyimide/LTNO composite films with high dielectric constant, *Materials Letters* 59(19-20) (2005) 2403-2407.
- [70] M. Maglione, R. Decourt, Matériaux diélectriques, *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales - Constantes physico-chimiques* (réf : K722 V1) (2010).
- [71] I. Kashif, A. Ratep, Effect of heat treatment on structural and physical properties of lithium borosilicate glass, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* 57(2) (2016) 97-103.
- [72] S. Duhan, S. Sanghi, A. Agarwal, A. Sheoran, S. Rani, Dielectric properties and conductivity enhancement on heat treatment of bismuth silicate glasses containing TiO₂, *Physica B: Condensed Matter* 404(12-13) (2009) 1648-1654.
- [73] S. Dalal, S. Khasa, M. Dahiya, A. Agarwal, A. Yadav, V. Seth, S. Dahiya, Effect of substituting iron on structural, thermal and dielectric properties of lithium borate glasses, *Materials Research Bulletin* 70 (2015) 559-566.
- [74] X. Zhang, Y. Yue, H. Wu, Effects of MgO/CaO on the structural, thermal and dielectric properties of aluminoborosilicate glasses, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24(8) (2013) 2755-2760.
- [75] R. Balaji Rao, D. Krishna Rao, N. Veeraiah, The role of titanium ions on structural, dielectric and optical properties of Li₂O–MgO–B₂O₃ glass system, *Materials Chemistry and Physics* 87(2-3) (2004) 357-369.
- [76] F.A. Medina, E. Furman, M.T. Lanagan, Dielectric Properties of Reduced Heterogeneous Silica-Titania Glasses, *International Journal of Applied Glass Science* 1(4) (2010) 358-367.

CHAPITRE III.

ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES

SOMMAIRE

III.1. ELABORATION ET PREPARATION DES VERRES	77
III.1.i. Verres technologiques d'intérêt nucléaire	77
III.1.ii. Verres simplifiés à teneur croissante en oxyde de molybdène – série M_x et en oxyde de ruthénium – série R_x	79
III.1.ii.a) Choix des compositions de verres simplifiés	79
III.1.ii.b) Présentation des verres simplifiés	80
➤ <i>Verres de la série M_x</i>	80
➤ <i>Verres de la série R_x</i>	82
III.1.ii.c) Elaboration des verres simplifiés	83
III.2. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES	84
III.2.i. Mesures d'impédance complexe.....	84
III.2.i.a) Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	84
➤ <i>Mesures dans l'état solide</i>	84
➤ <i>Mesures dans l'état liquide</i>	85
III.2.i.b) Représentation et détermination des propriétés électriques et diélectriques.....	86
III.2.i.c) Schéma électrique équivalent	87
III.2.ii. Microscopie en champ proche	89
III.2.ii.a) Microscopie à force électrostatique (EFM)	90
III.2.ii.b) Microscopie à force atomique conductrice (C-AFM).....	93
III.3. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES VERRES	94
III.3.i. Diffraction des rayons X (DRX).....	94
III.3.ii. Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et Thermogravimétriques (ATG)	95
III.3.iii. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microscopie optique	96
III.3.iv. Analyse et traitement d'images	98
CONCLUSION DU CHAPITRE III	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101

TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure III-1. Exemples de morceaux de reliquats des deux verres étudiés (a) verre vitrocristallin et b) verre de conditionnement de PF prélevés au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset.</i>	<i>78</i>
<i>Figure III-2. Photographie d'un morceau de reliquat d'un verre vitrocristallin avec vue sur la strate 1 de fritte infondue [10].</i>	<i>79</i>
<i>Figure III-3. Représentation des verres de la série M_x et du verre complémentaire M_{15_bis} dans un diagramme de composition.</i>	<i>82</i>
<i>Figure III-4. Représentation des verres de la série R_x dans un diagramme de composition.</i>	<i>83</i>
<i>Figure III-5. Cycle thermique utilisé pour l'élaboration des verres de la série M_x. Les étoiles (★) sont là pour indiquer les moments où sont récupérés les échantillons.</i>	<i>83</i>
<i>Figure III-6. Photographies de l'échantillon M_{L8_RLT} avant métallisation et du montage expérimental utilisé.</i>	<i>85</i>
<i>Figure III-7. Présentation du montage 4 électrodes utilisé au LDMC pour la mesure de conductivité de fonte verrière.</i>	<i>86</i>
<i>Figure III-8. Représentation de l'impédance complexe d'un échantillon de $CaSiO_3$ dans un diagramme Cole-Cole en fonction de la température [21].</i>	<i>87</i>
<i>Figure III-9. Corrélation du diagramme d'impédance et d'un circuit électrique équivalent d'un verre borosilicaté contenant des simulants de déchets radioactifs [22].</i>	<i>88</i>
<i>Figure III-10. Diagrammes d'impédance complexe d'un verre SBN (à gauche) et SBN(4,3 p) à droite obtenus à 440 °C ainsi que les circuits électriques équivalents [11]. Les lettres S, P et e sont utilisées pour décrire les mécanismes associés respectivement à l'échantillon solide, au phénomène de polarisation d'électrode et au mécanisme électronique.</i>	<i>88</i>
<i>Figure III-11. Circuit électrique équivalent d'un matériau conducteur ionique dans son état liquide avec prise en compte de la polarisation d'électrode [11].</i>	<i>89</i>
<i>Figure III-12. Présentation des techniques d'AFM utilisées pour la caractérisation électrique [25].</i>	<i>90</i>
<i>Figure III-13. Principe de la mesure EFM à double scan [24].</i>	<i>91</i>
<i>Figure III-14. Evolution du coefficient $\alpha\Delta f_0$ en fonction de la permittivité diélectrique relative d'un échantillon de 40 nm d'épaisseur [29].</i>	<i>92</i>
<i>Figure III-15. Schéma représentatif de l'interaction entre un rayonnement X et les plans d'atomes d'une même famille.</i>	<i>94</i>
<i>Figure III-16. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [34].</i>	<i>96</i>
<i>Figure III-17. Poire d'interaction représentant les principales émissions résultant de l'interaction faisceau incident-matière [35].</i>	<i>97</i>
<i>Figure III-18. Image issue d'une acquisition MEB (à gauche) sur un échantillon du verre $R_{3,0}$ et image binarisée correspondante (à droite) mettant en évidence des hétérogénéités, ici des particules insolubles d'oxyde de ruthénium.</i>	<i>99</i>

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau III-1. Compositions nominales des verres de la série M_x en pourcentages molaires.</i>	<i>81</i>
<i>Tableau III-2. Composition nominale du verre $M_{15,0_bis}$ en pourcentages molaires et valeur du rapport SiO_2/B_2O_3. Les compositions des verres M_0 et $M_{15,0}$ sont rappelées à titre indicatif.</i>	<i>81</i>
<i>Tableau III-3. Compositions nominales des verres de la série R_x en pourcentages molaires. Les dénominations de cette série sont relatives aux pourcentages massiques en oxyde de ruthénium.</i>	<i>82</i>

Dans ce troisième chapitre sont décrits les systèmes de verres étudiés dans le cadre de cette thèse, leur méthode d'élaboration ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser leurs propriétés électriques puis microstructurales. La démarche adoptée pour cette étude s'est articulée autour de deux axes principaux consacrés d'une part, à l'étude de reliquats⁵ de deux verres de compositions complexes nommés vitrocristallin et verre de conditionnement de PF et d'autre part, à l'étude de deux séries de verres de compositions simplifiées appelées M_x et R_x chacune étant associée à un des deux verres complexes. Les verres complexes de type vitrocristallin et verre de conditionnement de PF ont été choisis du fait de leur intérêt pour la technologie de vitrification en creuset froid. Il est important de noter que jusqu'à présent, seules des caractérisations de conductivité électrique au-dessus de la température de transition vitreuse ont été effectuées sur ces verres dans le but de vérifier la compatibilité de leur composition avec le chauffage par induction électromagnétique en creuset froid. Les caractérisations complémentaires réalisées et les données expérimentales supplémentaires acquises dans le cadre de cette thèse permettront ainsi d'alimenter les modélisations du procédé en cours de développement évoquées précédemment (voir paragraphe I.2.ii.b).

L'étude de ces deux verres d'intérêt pour la technologie en creuset froid, et différents par leur composition et leur microstructure, a permis d'orienter le choix de composition pour les systèmes simplifiés. Ainsi, les verres simplifiés des séries M_x et R_x ont été étudiés dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes de mouvement de charges électriques ayant lieu au sein des verres complexes ainsi que leur dépendance vis-à-vis de divers paramètres tels que la température, la fréquence et la composition du matériau. Un verre à 4 oxydes a donc été utilisé en tant que matrice simplifiée. A cette matrice identique pour les deux verres technologiques ont été ajoutés avant élaboration soit de l'oxyde de molybdène MoO_3 (série M_x) soit de l'oxyde de ruthénium RuO_2 (série R_x) en quantité croissante. Pour la série M_x , deux scénarios de refroidissement différents ont été réalisés à l'issue de l'élaboration de chacun des verres afin de favoriser ou de limiter les phénomènes de cristallisations et de séparations de phases susceptibles de se former.

L'ensemble de ces verres, technologiques et simplifiés, ont été caractérisés d'un point de vue électrique par impédancemétrie complexe et microscopie en champ proche puis leur microstructure a été étudiée par analyses thermiques, diffraction des rayons X ainsi qu'en microscopies optique et électronique couplées à de l'analyse d'images.

III.1. Elaboration et préparation des verres

III.1.i. Verres technologiques d'intérêt nucléaire

Le développement et l'installation du procédé de vitrification en creuset froid dans l'un des ateliers de vitrification de l'usine de La Hague ont été précédés d'une étape importante de prototypage à l'échelle 1 au CEA Marcoule. Le prototype évolutif de vitrification (PEV), réplique exacte du procédé implanté à La Hague, a été conçu de façon à pouvoir s'adapter aux différentes évolutions futures. Le PEV a de ce fait été optimisé au cours de l'année 2000 avec le remplacement de l'ancien four par un pilote du creuset froid [1-3]. Encore aujourd'hui, le PEV connaît des améliorations et permet la réalisation de campagnes de tests avant leur validation et leur mise en œuvre à La Hague. C'est sur ce prototype qu'ont été élaborés les verres technologiques étudiés dans cette thèse.

Comme expliqué dans le CHAPITRE I de ce manuscrit, le procédé du creuset froid se caractérise notamment par le refroidissement de certains éléments sur les parois desquels se forme une couche de verre figé appelé autocreuset. Dans le cadre de cette étude, des morceaux de reliquats

⁵ Dans le cadre du procédé de vitrification en creuset froid, on nomme reliquat le verre solidifié recouvrant l'ensemble des éléments refroidis du procédé à l'issue de la vidange totale du four. Un reliquat correspond alors à un autocreuset auquel s'est ajouté le verre figé n'ayant pas pu être évacué lors de la dernière coulée en fin de campagne.

de deux verres technologiques inactifs élaborés sur le PEV ont été récupérés au niveau de la sole à l'issue de la vidange du creuset. Le choix de prélèvements s'est porté sur des morceaux de reliquat au niveau de la sole car ces derniers sont les plus simples à récupérer et présentent des épaisseurs de l'ordre du centimètre plus importantes comparées à celles des reliquats situés au niveaux des autres éléments refroidis du procédé (Figure III-1) [4].

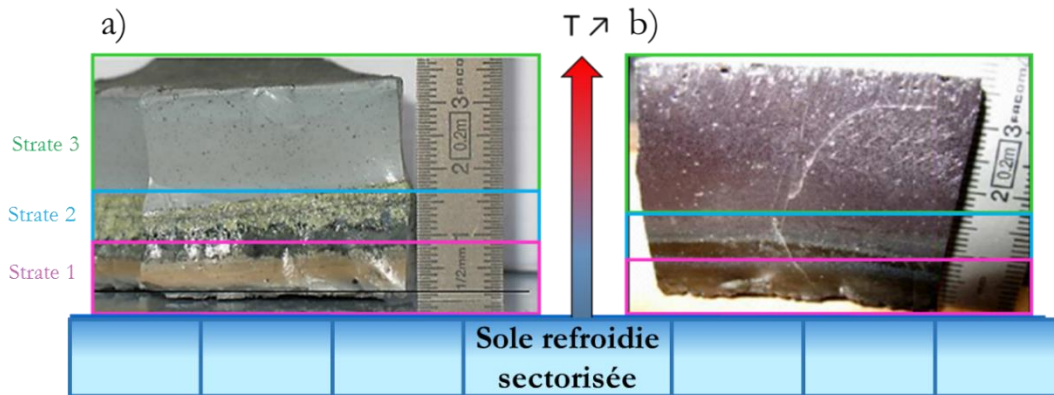


Figure III-1. Exemples de morceaux de reliquats des deux verres étudiés (a) verre vitrocristallin et b) verre de conditionnement de PF prélevés au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset.

Le premier verre Figure III-1.a), appelé verre vitrocristallin, a été développé afin de vitrifier les solutions de produits de fissions issues du traitement de combustibles UNGG. Il se présente sous la forme d'une matrice vitrocéramique et se caractérise par des teneurs élevées en oxydes de molybdène et de phosphore. Le second verre, Figure III-1.b), appelé verre de conditionnement de PF a été conçu pour confiner les solutions de produits de fissions issues du retraitement des combustibles usés de PF. Ces solutions de produits de fissions contiennent un grand nombre d'éléments dont la plupart s'intègre parfaitement au réseau vitreux à l'issue de l'étape de vitrification. Cependant, certaines espèces insolubles aux températures d'élaboration permises par les procédés utilisés tendent à précipiter sous forme de particules d'oxydes ou de composés intermétalliques, c'est le cas notamment pour les éléments ruthénium (Ru) et palladium (Pd) [3, 5, 6]. Appartenant à la famille des platinoïdes, ces éléments apportés par les solutions de PF via des sels solubles de nitrates et de fines particules métalliques se retrouvent finalement dans la matrice sous forme d'oxyde RuO_2 ou de solution solide métallique sphérique incorporant du tellure (Te) de type Pd-Te.

Entre la sole refroidie et le bain de verre en fusion, les autocreusets formés sont soumis à un fort gradient thermique de l'ordre de $1000\text{ }^\circ\text{C.cm}^{-1}$ où peuvent se produire des phénomènes de cristallisations [7-9]. Généralement, les autocreusets sont décrits comme la superposition de trois couches ou strates parallèles à la surface refroidie et facilement discernables à l'œil nu comme en témoignent les photographies de la Figure III-1. La strate 1, directement en contact avec la paroi froide, est donc la zone où la température reste la plus faible durant l'élaboration du verre. Cette strate présente alors les mêmes caractéristiques que la fritte de verre restant infondue ou non mélangée aux autres constituants dans cette partie du creuset et sur laquelle repose au départ le susceptible métallique permettant le démarrage de l'induction (voir CHAPITRE I) Figure III-2.



Figure III-2. Photographie d'un morceau de reliquat d'un verre vitrocristallin avec vue sur la strate 1 de fritte infondue [10].

La strate 2 correspond à la zone où la température varie et dans laquelle a lieu la cristallisation de certaines phases. Enfin la strate 3, la plus éloignée de la paroi refroidie, s'apparente au verre élaboré n'ayant pas pu être coulé en conteneur au cours de la vidange du fait de sa forte viscosité. Dans le cadre de la première partie de cette thèse, l'étude des deux verres technologiques vitrocristallin et verre de conditionnement de PF a consisté à échantillonner chacune des trois strates (par tronçonnage des reliquats récupérés) et à en caractériser l'ensemble de leurs propriétés électriques ainsi que leurs propriétés microstructurales.

III.1.ii. Verres simplifiés à teneur croissante en oxyde de molybdène – série M_x et en oxyde de ruthénium – série R_x

III.1.ii.a) Choix des compositions de verres simplifiés

Comme expliqué dans la démarche globale de la thèse présentée en préambule de ce chapitre, il est apparu important de mieux comprendre l'impact de certains éléments majeurs dans chacun des deux verres technologiques étudiés sur leurs propriétés électriques. Les éléments ciblés sont l'oxyde de molybdène MoO_3 et l'oxyde de ruthénium RuO_2 du fait de leur impact prédominant sur la microstructure des verres ainsi qu'au niveau de certaines propriétés physico chimiques telles que la conductivité électrique et la viscosité. La matrice utilisée pour cette étude a été choisie en fonction des verres technologiques précédents et d'après des études antérieures ayant porté sur la simplification de verres complexes similaires aux verres vitrocristallin et verre de conditionnement de PF. Deux séries de verres ont alors été réalisées avec comme principal objectif d'être les plus représentatives possibles des strates 3 des deux verres complexes et en particulier de leur comportement électrique sur toute la gamme de température (autocreuset et verre fondu). Comme nous le verrons dans les deux derniers chapitres de ce manuscrit, les comportements électriques à l'état fondu des strates 3 des deux verres sont relativement proches et nous avons donc essayé de trouver une matrice de verre simplifiée susceptible de se rapprocher au plus près de ces observations tout en laissant la possibilité de former certaines phases par ajout d'éléments à cette matrice.

Dans sa thèse, C. Simonnet est parvenue à modéliser en termes de conductivité électrique un verre complexe R7T7 exempt de platinoïdes (appelé verre FID) par une composition du système ternaire SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O [11]. Comme expliqué dans le CHAPITRE II, la conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes est majoritairement pilotée par les modificateurs de réseaux et plus particulièrement les alcalins de petites tailles. La démarche de C. Simonnet a donc été de remplacer une grande partie des alcalins et alcalino-terreux du verre complexe par Na_2O dont elle a ensuite fait varier la teneur dans le cadre de son étude tout en gardant un rapport massique SiO_2/B_2O_3 constant. Sa composition de référence, nommée SBN, contient alors 15% massiques de Na_2O , 55 % massiques de SiO_2 et 30 % massiques de B_2O_3 . Un second axe de recherche développé dans le

cadre de sa thèse a été l'étude de l'influence d'un ajout d'oxyde de ruthénium dans ces verres simplifiés sur leur conductivité électrique. Ce second axe, poursuivi par R. Pflieger a permis de préciser le seuil de percolation dans des verres simplifiés de type borosilicates [12, 13].

Contrairement aux travaux de C. Simonnet et R. Pflieger sur les propriétés électriques du verre R7T7, les études réalisées sur le verre vitrocristallin ont essentiellement porté sur les phénomènes de cristallisations rencontrés dans ce verre et aucune étude n'a concerné leurs propriétés électriques. Se sont entre autres succédés les travaux de C. Cousi, D. Caurant et M. Magnin sur ces problématiques [14-18]. D'abord absent dans les verres simplifiés étudiés par C. Cousi *et al.* appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, l'oxyde de bore a été substitué à l'oxyde de phosphore par D. Caurant *et al.* dans des verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3$. Cette modification de composition a entre autres permis d'estimer une quantité minimale d'oxyde de bore à ajouter à hauteur de 19,13 % massiques (soit 17,62 % molaires) limitant la formation de la phase Na_2MoO_4 fortement hydrosoluble et dont la présence est *de facto* à éviter dans le cas des verres technologiques d'intérêts nucléaires. Cette phase est d'ailleurs absente dans le verre vitrocristallin et seule une phase CaMoO_4 non soluble, est observée [17, 19]. Dans le cadre de sa thèse, M. Magnin a simplifié un verre à haut taux d'incorporation (HTI) par un système quaternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ nommé M_0 dans lequel elle a ajouté une faible quantité d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 (0,15 % molaire) dans le seul but de réduire les temps d'acquisitions des spectres RMN. Elle a ensuite réalisé différentes séries de verres en modifiant sa composition de référence :

- soit par ajout d'oxyde de molybdène en renormalisant la teneur des autres oxydes. Cet ajout conduit de plus à la formation de cristaux identiques à ceux observés dans le verre complexe vitrocristallin.
- soit en augmentant progressivement la quantité d'oxyde de bore en maintenant la teneur en oxyde de molybdène constante et égale à 2,5 % molaires vis-à-vis des autres oxydes.
- soit en substituant les ions sodium par les ions calcium tout en gardant le même nombre de charges (deux ions Na^+ remplacés par un ion Ca^{2+}) et en maintenant la teneur des autres oxydes constante (celle du molybdène étant fixée à 2,5 % molaires).

Bien que légèrement différents du verre vitrocristallin, le verre HTC et les verres simplifiés étudiés par M. Magnin nous ont semblé intéressants dans le cadre de cette thèse afin d'étudier l'effet de l'ajout de molybdène et des cristallisations qu'il engendre sur les mouvements des charges électriques. De plus, les caractérisations microstructurales et structurales réalisées permettront de comparer nos résultats et d'améliorer la compréhension des phénomènes électriques observés. La matrice simplifiée M_0 a donc été élaborée de nouveau pour cette étude dans laquelle des ajouts de molybdène croissants ont été effectués à l'image de la série de M. Magnin dont l'appellation M_x a été conservée pour cette étude. Des verres supplémentaires ont été élaborés afin de compléter cette série présentée dans le paragraphe III.1.ii.b) suivant. A partir de la matrice simplifiée M_0 , une autre série de verres a été élaborée dans laquelle de l'oxyde de ruthénium a été ajouté, cette série de verre a été nommée R_x .

III.1.ii.b) Présentation des verres simplifiés

➤ Verres de la série M_x

Cette série est obtenue par ajout croissant d'oxyde de molybdène dans la matrice simplifiée à quatre oxydes M_0 . A la différence des verres étudiés par M. Magnin, les verres de notre série ont été élaborés sans oxyde de néodyme. La composition des verres de cette série dont la formule globale est : $x \text{ MoO}_3 - (1 - x) (66,50 \text{ SiO}_2 - 14,07 \text{ Na}_2\text{O} - 10,77 \text{ B}_2\text{O}_3 - 8,66 \text{ CaO})$ avec x le pourcentage molaire en oxyde de molybdène, est reportée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Compositions nominales des verres de la série M_x en pourcentages molaires.

Verres	Oxydes (% mol)				
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MoO ₃
M ₀	66,50	14,07	10,77	8,66	0,00
M ₁	65,84	13,93	10,66	8,57	1,00
M _{1,2}	65,70	13,90	10,64	8,56	1,20
M _{1,4}	65,57	13,87	10,62	8,54	1,40
M _{1,5}	65,50	13,86	10,61	8,53	1,50
M _{1,6}	65,44	13,84	10,60	8,52	1,60
M _{1,8}	65,30	13,82	10,58	8,50	1,80
M _{2,0}	65,17	13,79	10,55	8,49	2,00
M _{3,0}	64,51	13,65	10,45	8,40	3,00
M _{4,0}	63,84	13,51	10,34	8,31	4,00
M _{5,0}	63,18	13,37	10,23	8,23	5,00
M _{8,0}	61,18	12,94	9,91	7,97	8,00
M _{10,0}	59,85	12,66	9,69	7,79	10,00
M _{15,0}	56,53	11,96	9,15	7,36	15,00

Un verre supplémentaire appartenant également au système SiO₂-B₂O₃-Na₂O-CaO-MoO₃ (dont la composition est reportée dans le Tableau III-2) a par la suite été élaboré afin de vérifier que la modification des propriétés électriques n'est pas uniquement due à la diminution de la quantité des cations porteurs de charge (induite par l'augmentation du molybdène), la cristallisation des phases molybdiques pouvant en effet potentiellement perturber les mouvements de ces porteurs de charges (CHAPITRE IV et CHAPITRE V) :

Ce verre, nommé M_{15,0_bis} a été préparé en reportant uniquement les teneurs en modificateurs Na₂O et CaO du verre M₀, en ajoutant 15 % molaires en MoO₃ et en gardant le rapport SiO₂/B₂O₃ similaire à celui du verre M₀ pour boucler à 100 %.

Tableau III-2. Composition nominale du verre $M_{15,0_bis}$ en pourcentages molaires et valeur du rapport SiO₂/B₂O₃. Les compositions des verres M_0 et $M_{15,0}$ sont rappelées à titre indicatif.

Verres	Oxydes (% mol)					SiO ₂ /B ₂ O ₃
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MoO ₃	
M _{15,0_bis}	53,59	14,07	8,68	8,66	15,00	6,17
M ₀	66,50	14,07	10,77	8,66	0,00	6,17
M _{15,0}	56,53	11,96	9,15	7,36	15,00	6,17

Les compositions précédentes relatives à la série M_x et au verre complémentaire M_{15,0_bis} sont représentées dans le diagramme ternaire de la Figure III-3 dans lequel les oxydes formateurs et modificateurs ont été additionnés et placés sur un axe commun.

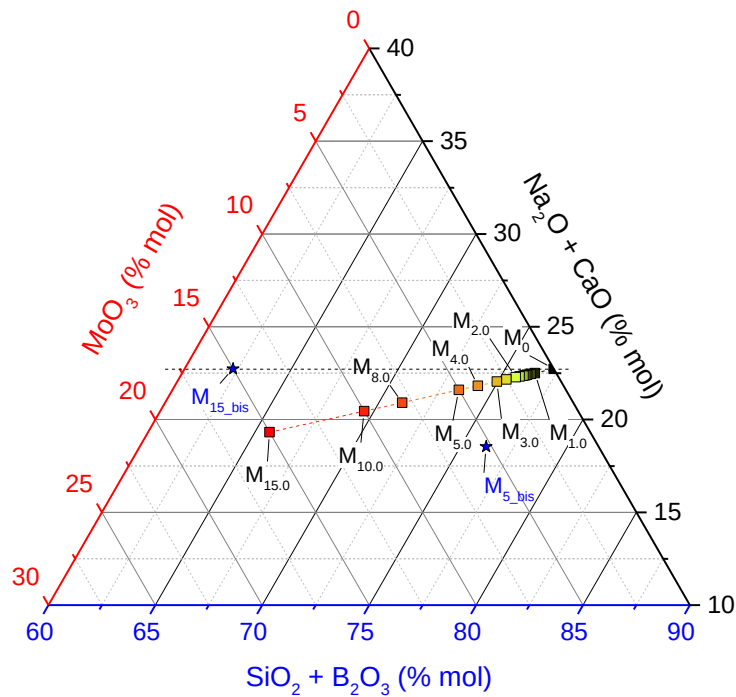


Figure III-3. Représentation des verres de la série M_x et du verre complémentaire M_{15_bis} dans un diagramme de composition.

➤ Verres de la série R_x

La série R_x est obtenue, de la même façon que la série M_x , par ajout croissant d'oxyde de ruthénium (RuO_2) à la matrice M_0 renommée R_0 pour cette série. Les compositions correspondantes sont reportées dans le Tableau III-3 et représentées dans le diagramme de composition de la Figure III-4.

Tableau III-3. Compositions nominales des verres de la série R_x en pourcentages molaires. Les dénominations de cette série sont relatives aux pourcentages massiques en oxyde de ruthénium.

Verres	Oxydes (% mol)				
	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	CaO	RuO_2
$R_0 (=M_0)$	66,50	14,07	10,77	8,66	0,00
$R_{1,5}$	66,04	13,96	10,70	8,60	0,69
$R_{2,2}$	65,82	13,92	10,66	8,58	1,02
$R_{3,0}$	65,57	13,86	10,62	8,54	1,40
$R_{8,0}$	63,95	13,52	10,36	8,33	3,83
$R_{14,0}$	61,88	13,08	10,02	8,06	6,95

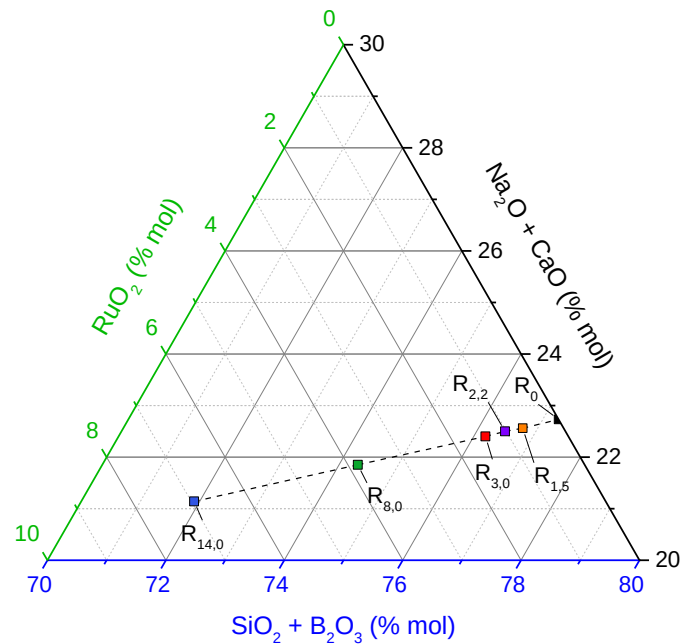


Figure III-4. Représentation des verres de la série R_x dans un diagramme de composition.

III.1.ii.c) Elaboration des verres simplifiés

Les verres des séries M_x et R_x ont été élaborés en four à moufle dans des creusets en platine-or à partir d'un mélange de poudres d'oxydes. Les précurseurs ont été pesés de façon à obtenir, pour chaque échantillon, une masse totale de verre élaboré de 200 g pour la série M_x et de 100 ou 150 g pour la série R_x . Les précurseurs utilisés sont les suivants : SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MoO_3 , et RuO_2 . Le creuset contenant le mélange de poudres a ensuite subi le cycle thermique représenté sur la Figure III-5.

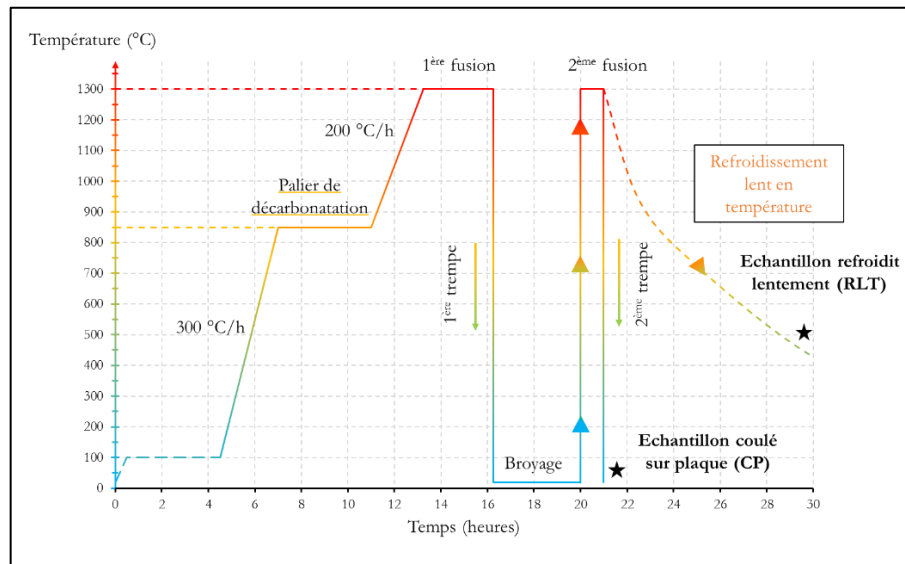


Figure III-5. Cycle thermique utilisé pour l'élaboration des verres de la série M_x . Les étoiles (★) sont là pour indiquer les moments où sont récupérés les échantillons.

Les paliers de fusion ont été définis à 1300 °C pour la série M_x et à 1100 ou 1200 °C pour les verres de la série R_x afin de maintenir une viscosité suffisante pour éviter une possible sédimentation des platinoïdes lors de l'élaboration. Après une première fusion de 3 heures, les verres subissent une première trempe suivie d'un broyage en broyeur planétaire permettant l'homogénéisation des mélanges en lieu et place de l'étape d'affinage par agitation mécanique, normalement prévue à cet effet mais n'étant pas réalisable dans les fours à moufle utilisés. La poudre broyée est ensuite réintroduite à chaud dans le four pour suivre une deuxième fusion

pendant une heure. Comme abordé au début de ce chapitre, deux scénarios de refroidissement (repérés par une étoile sur le cycle thermique précédent) ont été réalisés sur les verres de la série M_x . A la suite de cette deuxième fusion, la moitié du mélange est coulée sur plaque (échantillons nommés CP) pour subir un refroidissement rapide de l'ordre de $10^3 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ et l'autre moitié est laissée dans le four, mis ensuite à l'arrêt, afin de suivre un refroidissement plus lent en température de l'ordre d' $1 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (échantillons nommés RLT). Les verres de la série R_x ont uniquement subi un refroidissement lent en température du fait de leur viscosité trop élevée empêchant l'obtention d'un échantillon par une coulée sur plaque.

III.2. Caractérisations des propriétés électriques et diélectriques

III.2.i. Mesures d'impédance complexe

L'intérêt porté à l'étude des propriétés électriques et diélectriques des matériaux ainsi qu'à leur méthode de mesure n'a cessé de croître aux cours des dernières décennies dû notamment aux progrès technologiques réalisés dans les divers domaines nécessitant des matériaux diélectriques. Les principales difficultés au sujet des propriétés électriques des matériaux résident dans le fait que les phénomènes de relaxation et de transport de charges mis en jeu se produisent à l'échelle moléculaire ce qui rend difficile leur mesure et complexifie leur interprétation. Il a donc fallu développer des appareils capables de contourner ces barrières technologiques pour donner suffisamment d'informations puis pouvoir interpréter et comprendre le comportement des matériaux étudiés. Comme il a été présenté dans les paragraphes II.2.ii et II.3.ii.b) du CHAPITRE II, chacun des phénomènes possède une gamme de fréquence de relaxation qui lui est propre. La plupart des méthodes de mesures permet aujourd'hui d'obtenir des résultats satisfaisants sur de larges gammes de fréquences pour étudier plusieurs phénomènes simultanément. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des plus utilisée.

III.2.i.a) Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique très adaptée pour l'analyse de la dynamique moléculaire à courte et longue distance [20]. Elle va permettre d'accéder à l'impédance électrique de l'échantillon que l'on souhaite caractériser. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à une tension alternative $U^*(t)$ d'amplitude et de fréquence connues. La mesure du courant électrique $I^*(t)$ traversant l'échantillon permet de calculer le gain et le déphasage des signaux et d'accéder finalement à l'impédance complexe de l'échantillon (Cf équation (III-1)).

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{U^*(t)}{I^*(t)} \quad (\text{III-1})$$

Cette technique est utilisée par différents dispositifs permettant la mesure sur des échantillons solides et liquides aussi bien à basse température qu'à des températures plus élevées. Dans le cas des verres et fontes d'oxydes, la limite entre les basses températures et les températures élevées correspond à la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon. Dans les deux cas, l'impédance complexe est mesurée mais le principe diffère légèrement. Les mesures à basses températures permettent d'obtenir l'évolution de l'impédance en fonction de la température sur des échantillons de verres solides et les mesures à hautes températures donnent les valeurs d'impédances du verre lorsqu'il est en fusion i.e. à l'état de liquide visqueux. Les sections suivantes décrivent le principe des mesures électriques dans ces deux gammes de température.

➤ Mesures dans l'état solide

Pour les mesures à basse température, les échantillons étudiés ont été mis sous la forme de pastilles de verres découpées à la scie diamantée aux dimensions souhaitées, typiquement de l'ordre

du centimètre, polies grossièrement pour en diminuer l'épaisseur jusqu'à 1 millimètre puis plus finement afin d'améliorer l'état de surface et assurer le parallélisme entre les deux faces. Ces dernières ont ensuite été métallisées sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche de platine permettant d'assurer le contact électrique avec les électrodes de mesures, l'ensemble électrodes-échantillon étant finalement introduit dans un four tubulaire horizontal présenté sur la Figure III-6. Pour nos mesures, nous avons programmé une température allant de l'ambiante à T_g avec une rampe de montée et de descente fixée toutes deux à 2 °C/min, séparées par un palier (à T_g) maintenu pendant 18 minutes (0,3 heure). La température a été contrôlée grâce à un thermocouple de type S placé à proximité de l'échantillon.

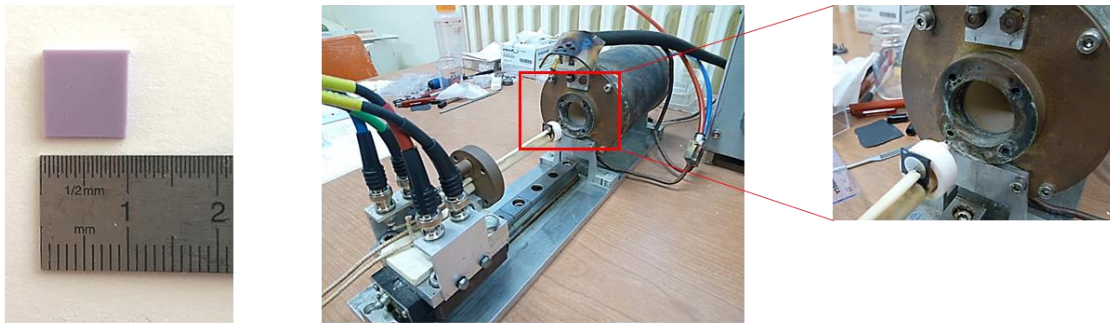


Figure III-6. Photographies de l'échantillon $M_{1,8_RLT}$ avant métallisation et du montage expérimental utilisé.

Dans le cadre de cette thèse, deux impédancemètres ont été utilisés au laboratoire CNRS CEMHTI UPR 3079 pour les mesures à basse température : un modèle *1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer* et un modèle *ModuLab[®] XM MTS-Materials Test System* de la marque *Solartron Analytical*. Ils ont été réglés de façon à appliquer un signal sinusoïdal d'amplitude 0,5 V avec un balayage en fréquence décroissante de 1 MHz à 1 Hz afin de limiter les effets de polarisations à basses fréquences. Entre chaque balayage, une étape en circuit ouvert a systématiquement été réalisée pendant 2 minutes afin de permettre la relaxation de l'échantillon. Les balayages en fréquence sont donc intervenus toutes les deux minutes permettant des mesures par pas de température de 4 °C environ.

➤ Mesures dans l'état liquide

Dans le cas des verres ou des fontes d'oxydes, les mesures à l'état liquide peuvent être effectuées grâce à différentes méthodes. Quelle que soit la méthode employée, le principe de mesure est le même et consiste à plonger une cellule constituée d'électrodes dans le verre à l'état fondu et de mesurer l'impédance du matériau. Parmi ces méthodes, celle utilisée dans le cadre de cette thèse repose sur l'utilisation d'une cellule à 4 électrodes car ce montage permet d'obtenir une meilleure précision sur une large gamme de température. Cette méthode permet également de réduire les phénomènes de polarisation d'électrodes aux basses fréquences dont il est impossible de s'affranchir par la méthode classique en 2 électrodes.

Le montage utilisé au LDMC du CEA Marcoule basé sur la technique à 4 électrodes est représenté sur la Figure III-7. La cellule de mesure est connectée à un impédancemètre de marque *Material Mates* réglé de façon à effectuer un balayage en fréquence de 1 MHz à 10 Hz tous les 2 °C. Pour la réalisation des mesures, le four a été programmé de façon à effectuer une descente en température de 1300 °C à 400 °C avec une vitesse de 2 °C/min puis une remontée jusqu'à 1300 °C à la même vitesse.

Remarque : Le creuset en alumine utilisé par C. Simonnet dans le cadre de sa thèse [11] a été remplacé par un creuset en platine dans nos expériences pour éviter une éventuelle interaction chimique de l'alumine et du verre fondu.



Figure III-7. Présentation du montage 4 électrodes utilisé au LDMC pour la mesure de conductivité de fonte verrière.

III.2.i.b) Représentation et détermination des propriétés électriques et diélectriques

Afin d'accéder à la conductivité électrique du matériau par impédancemétrie à l'état solide comme à l'état liquide, il faut déterminer un facteur géométrique aussi appelé facteur de cellule, noté K , qui intervient dans la relation mathématique qui existe entre l'impédance complexe et la conductivité électrique :

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \frac{K}{Z^*} \quad (III-2)$$

A l'état solide, ce facteur de cellule correspond au rapport de la longueur sur la surface des chemins de conduction autrement dit c'est le rapport de l'épaisseur e de l'échantillon sur la surface S des électrodes déposées sur les faces parallèles de celui-ci. On obtient donc la relation suivante :

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \frac{e/S}{Z^*} \quad (III-3)$$

Concernant la mesure de conductivité des fontes d'oxydes, la détermination du facteur de cellule K ne peut pas être réalisée directement sur l'échantillon comme c'est le cas à l'état solide et un étalonnage est nécessaire. Généralement, des solutions de KCl de conductivité électrique connue à température ambiante sont utilisées pour l'étalonnage des cellules dans le cas des fontes d'oxydes. En effet, les ions K^+ et Cl^- de la solution étalon sont supposés présenter les mêmes chemins de conduction à température ambiante que les ions présents dans les fontes d'oxydes (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , ...) à haute température en considérant que leur conductivité sont également proches. Le facteur de cellule est déterminé d'après la relation suivante :

$$K = \sigma_{réf} \times R_{réf_exp} \quad (III-4)$$

avec $\sigma_{réf}$ la conductivité électrique de la solution étalon (connue) et $R_{réf_exp}$ la résistance (partie réelle de l'impédance) correspondante mesurée avec la cellule.

A partir de ce facteur de cellule, on peut alors calculer la conductivité électrique de la fonte verrière à l'aide de la composante résistive de l'impédance complexe :

$$\sigma_{liq} = \frac{1}{\rho_{liq}} = \frac{K}{R_{liq}} \quad (III-5)$$

Grâce au tracé de l'impédance dans un diagramme Cole-Cole ou diagramme de Nyquist (opposée de la partie imaginaire $-Z''$ en fonction de la partie réelle Z') pour différentes températures, on peut déterminer la résistance R_{dc} qui correspond à l'intersection des demi-arcs de cercle avec l'axe des abscisses ($Z'' = 0$) et calculer ensuite la conductivité statique (ou dc) notée σ_{dc} en fonction de la température. La Figure III-8 est un exemple de diagramme Cole-Cole obtenu par impédancemétrie sur un échantillon de verre silicaté alcalino-terreux étudié par M. Malki *et al.* [21].

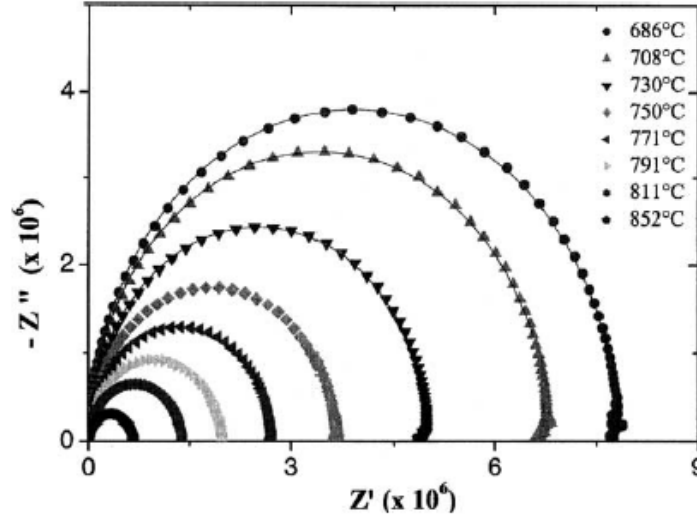


Figure III-8. Représentation de l'impédance complexe d'un échantillon de $CaSiO_3$ dans un diagramme Cole-Cole en fonction de la température [21].

Le tracé de ces diagrammes permet donc d'obtenir la conductivité σ_{dc} et de tracer son évolution en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius. D'autres représentations de la conductivité, détaillées dans les prochains chapitres, permettent d'accéder à des informations complémentaires sur les mouvements des porteurs de charges.

Concernant la détermination de la permittivité, les équations (II-74) et (III-2) permettent de déterminer une relation entre la permittivité complexe ϵ_r^* et l'impédance complexe Z^* :

$$\epsilon_r^* = \frac{\sigma^*}{i\omega\epsilon_0} = \frac{K}{i\omega\epsilon_0 Z^*} \quad (III-6)$$

Soit :

$$\epsilon_r' = \frac{\sigma''}{\omega\epsilon_0} = \frac{-Z''}{\omega\epsilon_0(Z'^2 + Z''^2)} \quad (III-7)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0} = \frac{Z'}{\omega\epsilon_0(Z'^2 + Z''^2)} \quad (III-8)$$

Ces deux dernières équations permettent le calcul de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité et de tracer leur évolution en fonction de la fréquence et de la température.

III.2.i.c) Schéma électrique équivalent

Suivant le type de diagramme d'impédance obtenu (Cole-Cole), la réponse électrique du matériau peut être modélisée par différents schémas électriques équivalents associant en série ou en parallèle des résistances et des capacités.

Dans le cas d'un conducteur ionique à l'état solide, la réponse électrique peut être généralement modélisée par l'association en parallèle d'une résistance (R) et d'un condensateur (C). Dans leur étude portant sur la comparaison des propriétés électriques et thermiques de verres borosilicatés avec ou sans simulant de déchets radioactifs, H. Jena *et al.* [22] ont par exemple

modélisé la réponse diélectrique d'un de leur échantillon grâce à cette association en parallèle (Cf Figure III-9).

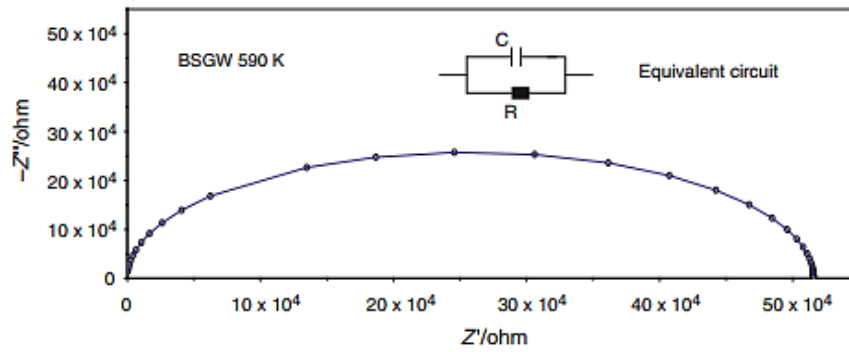


Figure III-9. Corrélation du diagramme d'impédance et d'un circuit électrique équivalent d'un verre borosilicaté contenant des simulants de déchets radioactifs [22].

Dans la plupart des cas l'ajout d'autres composants électriques permet de prendre en compte les effets parasites mentionnés précédemment et de modéliser correctement leurs impacts sur l'impédance propre au matériau. Ainsi, C. Simonnet [11] a pu décrire l'impédance de ces échantillons SBN avec et sans platinoïdes en ajoutant les effets parasites. Les graphiques suivants de la Figure III-10 présentent les résultats d'impédancemétrie obtenus expérimentalement (symboles) et ceux issus de la simulation par le circuit équivalent correspondant (lignes continues) par C. Simonnet :

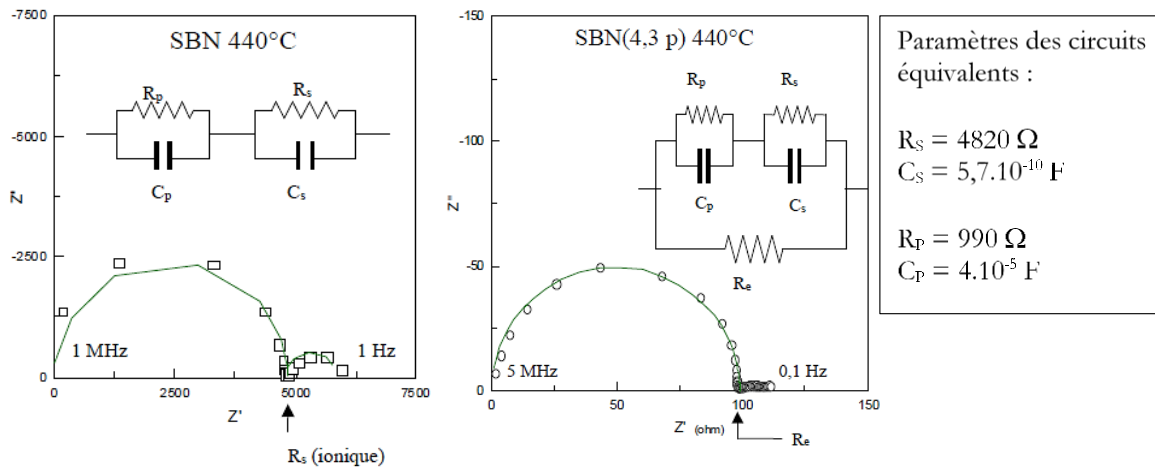


Figure III-10. Diagrammes d'impédance complexe d'un verre SBN (à gauche) et SBN(4,3 p) à droite obtenus à 440 °C ainsi que les circuits électriques équivalents [11]. Les lettres *S*, *P* et *e* sont utilisées pour décrire les mécanismes associés respectivement à l'échantillon solide, au phénomène de polarisation d'électrode et au mécanisme électronique.

Sur ces diagrammes et grâce aux circuits électriques équivalents, il est possible de remarquer dans un premier temps que la réponse électrique du verre SBN est bien représentée par une association en parallèle d'une résistance R_s et d'un condensateur C_s et ce, qu'on soit en présence ou non de particules d'oxyde de ruthénium (la lettre *S* est utilisée pour représenter la réponse de la matrice). Cette association en parallèle est décrite dans le diagramme Cole-Cole par un arc de cercle situé à haute fréquence. La capacité C_s permet de plus de modéliser les phénomènes de relaxation diélectrique caractéristiques du matériau.

Sur le diagramme de gauche correspondant à la réponse du verre SBN exempt de particules de platinoïdes, un second arc de cercle est observable aux basses fréquences. Cet arc de cercle est typique du phénomène de polarisation d'électrodes généralement modélisé par une seconde association en parallèle d'une résistance R_p avec une capacité C_p elle-même mise en série avec l'impédance du matériau. Le circuit complet obtenu est tel qu'à haute fréquence, la capacité C_p est

court-circuitée ($C_s \ll C_p$) et l'impédance de l'ensemble correspond donc à la réponse du matériau (la lettre P correspond au phénomène de polarisation).

Sur le diagramme de droite obtenu sur le verre SBN avec 4,3 % volumiques de particules polyédriques de RuO_2 , le second arc de cercle n'est pas présent et seule une partie résistive diminuant avec la fréquence est observable. Cela signifie que les mécanismes de polarisation sont masqués par la contribution électronique liée à la présence d'oxyde de ruthénium, qui entraîne des faibles valeurs de Z' comparées à celles obtenues pour la matrice SBN seule. La résistance R_e de faible valeur (100Ω) placée en parallèle avec le circuit décrivant la réponse de la matrice, permet de modéliser correctement les mécanismes de conduction ionique et électronique (la lettre e décrit le mécanisme de conductivité électronique).

Dans le cas des liquides, la mobilité des ions est importante et la relaxation diélectrique correspond au contraire à des temps trop courts pour qu'elle soit observable, la capacité C_s introduite dans le cas des solides n'est alors plus justifiée. La polarisation d'électrode en revanche est toujours présente et il est préférable de se placer à haute fréquence pour extraire seulement la résistance propre du liquide R_{liq} . La Figure III-11 suivante représente le schéma électrique équivalent général dans le cas d'un matériau conducteur ionique à l'état liquide :

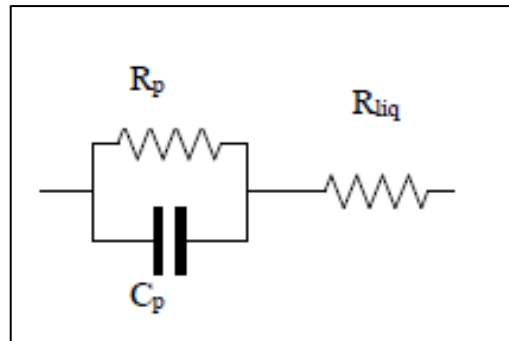


Figure III-11. Circuit électrique équivalent d'un matériau conducteur ionique dans son état liquide avec prise en compte de la polarisation d'électrode [11].

De nombreux autres phénomènes peuvent impacter la mesure d'impédance et modifier plus ou moins les schémas électriques équivalents. Parmi ces phénomènes, les plus courants correspondent à la résistance des fils et des électrodes ainsi que des capacités parasites situées au niveau des électrodes de mesure ou entre les électrodes et le creuset. Malgré cela, la spectroscopie d'impédance se révèle être une méthode de mesure très fiable pour l'étude des phénomènes de transport de charges auxquels sont entre autres associés la conductivité électrique et la permittivité diélectrique. La modélisation des diagrammes d'impédance par des schémas électriques équivalents facilite l'interprétation des résultats et présente l'avantage de prendre en compte des perturbations liées à la mesure. Une autre méthode de caractérisation permettant la mesure des propriétés électriques et diélectriques a été utilisée au cours de cette thèse, il s'agit de la microscopie en champ proche. Cette méthode de caractérisation locale vient compléter les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique qui fournissent des informations à une plus grande échelle.

III.2.ii. Microscopie en champ proche

La microscopie en champ proche représente un domaine relativement récent regroupant différentes techniques développées depuis le début des années 1980. Les travaux initiaux entrepris par Binnig et Rohrer ont en effet permis l'invention en 1981 du microscope électronique à effet tunnel STM (*Scanning Tunneling electronic Microscope*) puis en 1985 du microscope à force atomique AFM (*Atomic Force Microscope*) [23-25]. Depuis, plusieurs techniques se sont développées basées sur un balayage à haute résolution de la surface d'un matériau par une pointe sonde en contact ou non avec celui-ci et permettant l'accès à différentes grandeurs physiques. Le schéma de la Figure III-12 issue de la thèse de D. El Khoury [25] représente un aperçu des différentes techniques d'AFM utilisées actuellement pour la caractérisation locale des propriétés électriques.

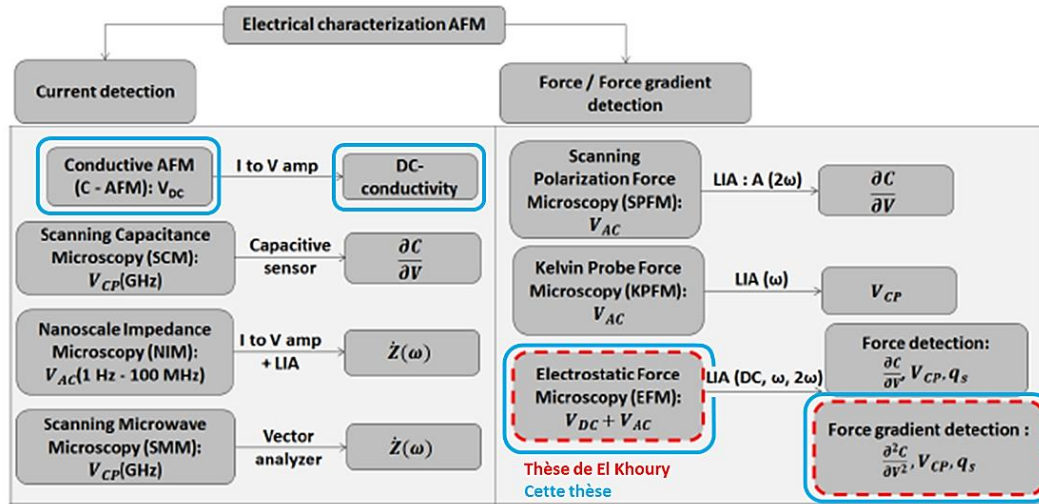


Figure III-12. Présentation des techniques d'AFM utilisées pour la caractérisation électrique [25].

L'AFM permet de visualiser la topographie de la surface du matériau résultant des interactions entre le matériau et la sonde. Cette dernière est reliée à un micro-levier de constante de raideur connue dont les mouvements entraînent le changement de direction d'un faisceau laser détecté par une photodiode. Les signaux électriques convertis par la photodiode sont alors traités afin d'obtenir l'image topographique souhaitée. Suivant la distance entre la pointe et le matériau, on peut accéder à différentes grandeurs : la détection d'un courant (techniques répertoriées à gauche sur la Figure III-12) est généralement réalisée par un contact physique entre la pointe et le matériau, les forces impliquées sont alors répulsives ; et la détection d'une force ou d'un gradient de force (techniques répertoriées à droite sur la Figure III-12) s'effectue avec un espace entre la pointe et le matériau, les forces sont alors attractives de type Van der Waals, électrostatique, Pour illustrer ces effets d'attraction et de répulsions, le potentiel de Lennard-Jones est utilisé [25].

Dans le cadre de cette thèse, les techniques de microscopie à force électrostatique EFM (*Electrostatic Force Microscopy*) et de microscopie à force atomique conductrice C-AFM (*Conductive Atomic Force Microscopy*) qui dérivent de l'AFM ont été utilisées pour la caractérisation électrique de nos échantillons et sont présentées ci-après. L'intérêt principal de la microscopie en champ proche est qu'elle permet la détermination des propriétés locales d'un matériau. Etant donné que certains de nos échantillons présentent des hétérogénéités, les caractérisations électriques des différentes phases (matrice et hétérogénéités) vont nous permettre de compléter les mesures réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique qui est une technique de mesure macroscopique.

Les mesures ont été réalisées dans le cadre d'un projet de fin d'études à l'École polytechnique universitaire de Montpellier en collaboration avec Andrea Piarristeguy de l'Institut Charles Gerhardt (équipe « Chalcogénures et Verres »), Michel Ramonda de La Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique et Richard Arinero de l'Institut d'Electronique du Sud.

III.2.ii.a) Microscopie à force électrostatique (EFM)

La microscopie à force électrostatique repose sur la détection de forces à longue distance de type électrostatiques tout en minimisant conjointement les forces de Van der Waals. Dans le cadre de cette thèse, la mesure d'un gradient de force par EFM a été réalisée par la méthode de double-scan (Figure III-13).

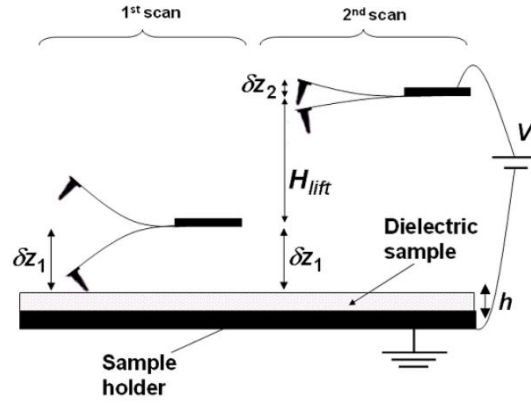


Figure III-13. Principe de la mesure EFM à double scan [24].

Le premier scan permet de déterminer la topographie de surface de l'échantillon. Il a été réalisé par un mode de contact intermittent ou « Tapping mode » dans lequel la pointe est en contact avec l'échantillon pour une durée très brève ce qui limite la dégradation de sa surface [25, 26]. Lors du second passage, le micro-levier est relevé d'une hauteur constante H_{lift} par rapport au premier scan.

L'application d'une tension entre la pointe de la sonde et l'échantillon provoque l'oscillation du micro-levier avec une fréquence qui dépend des interactions entre les deux éléments. Ces interactions dépendent elles-mêmes de l'état de surface électrique du matériau étudié. Les oscillations du micro-levier peuvent alors être assimilées aux mouvements d'un oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance est déplacée d'une quantité Δf lorsque cet oscillateur est immergé dans un champ de force électrique [27]. Cette quantité Δf s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{elec}}{\partial z} \quad (III-9)$$

où f_0 est la fréquence de résonance de la sonde, k est la constante de raideur du micro-levier, et le rapport $\frac{\partial F_{elec}}{\partial z}$ représente le gradient de force électrique au niveau de la position centrale d'oscillation.

Comme dit précédemment, la force exercée entre la pointe et l'échantillon est purement électrostatique, elle est alors exprimée par la relation suivante :

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 + \frac{q_s q_t}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (III-10)$$

où ΔV est la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, C la capacité de l'ensemble pointe-échantillon comprenant à la fois la couche d'air et l'échantillon et q_t la somme des charges électriques en interaction avec la charge électrique de surface q_s . La différence de potentiel ΔV regroupe à la fois les tensions V_{DC} et V_{AC} ainsi que la tension de contact V_{CP} . L'expression de ces différentes tensions ainsi que le développement de la relation (10), que nous ne détaillons pas ici, permettent d'aboutir à l'expression de la force F_{DC} selon trois composantes différentes dont seule celle que nous avons utilisée et qui nous intéresse ici est reportée (les deux autres relations se trouvant dans la thèse de D. El Khoury) :

$$F_{DC} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V_{DC}^2 + \frac{C q_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} V_{DC} - \frac{q_s^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (III-11)$$

En combinant les deux équations (III-9) et (III-11), on obtient la relation entre Δf et V_{DC}^2 suivante :

$$\Delta f = a_{\Delta f_0}(z)V_{DC}^2 + \beta V_{DC} + \gamma \quad (\text{III-12})$$

$$\text{avec } a_{\Delta f_0}(z) = -\frac{f_0}{4k} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \beta = \frac{f_0 q_s}{8k\pi\epsilon_0} \left(\frac{C'}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) \text{ et } \gamma = \Delta f_{(V_{DC}=0)}.$$

La représentation de Δf en fonction de V_{DC}^2 correspond à une parabole orientée vers le bas dont le premier paramètre $a_{\Delta f_0}(z)$, qui dépend de la dérivée seconde de la capacitance, permet d'accéder à la permittivité diélectrique relative de l'échantillon en passant par la méthode des charges équivalentes [25, 28, 29]. C'est donc ce premier paramètre que nous allons étudier en détail dans le cadre de cette thèse afin d'accéder à la permittivité diélectrique des différentes phases de nos échantillons. La Figure III-14 ci-dessous, issue de [29], montre l'évolution du paramètre $a_{\Delta f_0}(z)$ en fonction de la distance pointe-échantillon. Il apparaît ainsi que pour une même distance pointe-échantillon, l'augmentation de $a_{\Delta f_0}(z)$ implique que la permittivité de l'échantillon augmente également.

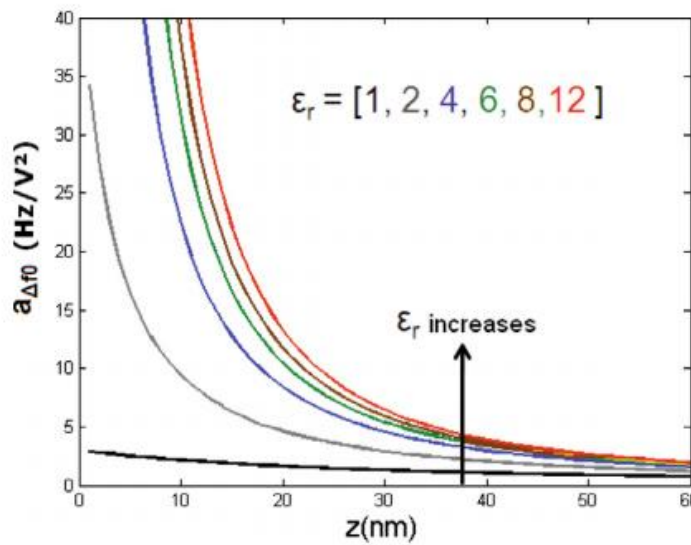


Figure III-14. Evolution du coefficient $a_{\Delta f_0}$ en fonction de la permittivité diélectrique relative d'un échantillon de 40 nm d'épaisseur [29].

La comparaison des courbes expérimentales de nos échantillons avec la courbe obtenue sur une référence de permittivité diélectrique connue couplée à des simulations d'éléments finis (voir plus bas) permettent d'estimer la permittivité des phases présentes dans l'échantillon mesuré. En général, le matériau de référence utilisé est l'or qui présente de bonnes propriétés de conduction.

Des mesures en EFM ont donc été réalisées en collaboration avec Andrea Piarristeguy de l'Institut Charles Gerhardt (équipe « Chalcogénures et Verres »), Michel Ramonda de La Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique et Richard Arinero de l'Institut d'Electronique du Sud de Montpellier sur les échantillons R_0 , $R_{1,5}$, $R_{8,0}$ et $R_{14,0}$ de la série R_x . Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un microscope à force atomique multimode de type Dimension 3100 de marque Veeco Digital Instruments commercialisé par Bruker équipé d'une pointe sonde présentant un revêtement métallique en PtIr5. Au préalable, l'épaisseur des échantillons a été réduite dans une gamme située entre 220 et 800 μm . Le premier scan a ensuite été effectué en mode « tapping » à une distance de 10 nm de la surface de l'échantillon. Pour le second passage de la sonde, différentes tensions allant de -5 V à + 7,5 V ont été appliquées et des mesures pour des distances pointe-échantillon (H_{lift}) de -5, 0, 5, 10, 20, 30, 50 et 80 nm ont été réalisées. Dans certains cas, la valeur de ce H_{lift} a dû être adaptée du fait d'un temps trop humide lors des mesures ayant modifié l'état de surface des échantillons étudiés à ce moment-là (voir CHAPITRE V).

Comme abordé précédemment, dans le cadre des études portées sur les échantillons de la série R_x , des modélisations ont aussi été entreprises afin de simuler les interactions entre la pointe

et nos échantillons. Le logiciel Comsol® Multiphysics utilisé a permis de modéliser nos mesures par la méthode des éléments finis dont la démarche employée est rigoureusement la même que celle utilisée par D. El Khoury au cours de sa thèse [25]. Ce qu'il faut retenir de cette démarche (non détaillée ici) est que le simple paramétrage d'une tension et d'une distance pointe-échantillon - la géométrie de l'ensemble ayant été préalablement modélisée géométriquement - suffit à obtenir la répartition des potentiels électriques. Afin d'accéder à un gradient de force, deux tensions différentes +5 et +6 V ont été paramétrées et ont permis d'accéder au coefficient $a_{\Delta f_0}(z)$ par la formule suivante :

$$a_{\Delta f_0}(z) = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial^2 C_{6V} - \partial^2 C_{5V}}{6^2 - 5^2} \quad (\text{III-13})$$

avec f_0 et k la fréquence de résonance et la constante de raideur intrinsèques à la pointe utilisée lors des mesures EFM et respectivement égales à 68,4145 Hz et 2,32 N.m⁻¹. Le calcul des gradients de forces pour différents H_{lift} permet d'obtenir l'évolution de $a_{\Delta f_0}$ en fonction de la distance pointe-échantillon, de déduire, à partir de la courbe, la valeur de la permittivité diélectrique de chaque phase (matrice et hétérogénéités) et de comparer cette valeur à celles obtenues par la mesure en EFM ainsi qu'en spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2.ii.b) Microscopie à force atomique conductrice (C-AFM)

Lors des mesures de microscopie à force atomique conductrice, le balayage est réalisé par la pointe sonde en contact avec la surface de l'échantillon. Dans cette technique, la constante de raideur du micro-levier est choisie avec une faible valeur de façon à limiter à la fois la dégradation de la pointe et de la surface de l'échantillon. En plus de la topographie, un courant est simultanément enregistré lors du balayage en réponse à l'application d'une tension entre la pointe et la contre-électrode servant de support à l'échantillon. A partir des images obtenues en C-AFM, il est également possible de se placer en un point particulier et de réaliser un balayage en tension. La mesure du courant correspondant permet d'obtenir la caractéristique I-V de l'échantillon puis de calculer, au travers de la loi d'Ohm, sa résistance locale. D'après certaines études [30-33], cette résistance peut être utilisée dans l'équation suivante afin de remonter à une valeur de conductivité locale :

$$\sigma = \frac{1}{4 \times r \times R_{\text{spreading}}} \quad (\text{III-14})$$

où r représente le rayon de la zone de contact pointe-échantillon et $R_{\text{spreading}}$ la résistance « de constriction » de l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, un microscope à force atomique Nanoman V également de marque *Veeco Digital Instruments* a été utilisé. Il a été configuré de façon à appliquer une tension constante dont les valeurs ont été définies à -9, -6, +6 et +9 V. Des caractéristiques I-V ont également été obtenues permettant de remonter à une valeur de conductivité électrique locale. Seuls des échantillons de la série R_x ont été mesurés par C-AFM afin d'étudier l'influence des platinoïdes. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, l'épaisseur des échantillons a été réduite afin d'améliorer les mesures de courant. Les mesures de conductivité locale ont-elles aussi été comparées à celles effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'ensemble des techniques de caractérisations décrites dans cette partie permettent donc d'accéder aussi bien à des propriétés électriques globales i.e. sur l'ensemble de l'échantillon que locales. Afin d'apporter des explications complémentaires aux résultats obtenus, des caractérisations supplémentaires de la structure à l'échelle macroscopique et microscopique ont été réalisées. Les techniques de caractérisations employées sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

III.3. Caractérisations microstructurales des verres

III.3.i. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse permettant d'obtenir des informations sur l'état de cristallisation d'un matériau et sur la nature des phases cristallisées. Elle peut s'utiliser sur tout type de matières (cristallisées ou amorphes) et s'applique à des matériaux massifs, pulvérulents ou liquides.

Le principe de la DRX, illustré sur le schéma de la Figure III-15, est basé sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique constitué de photons avec les atomes de la matière.

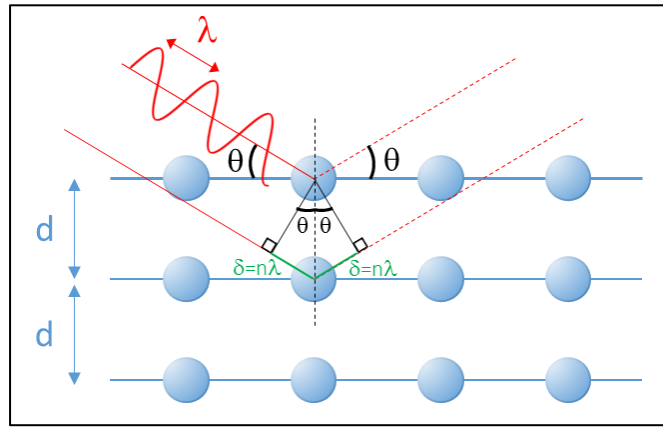


Figure III-15. Schéma représentatif de l'interaction entre un rayonnement X et les plans d'atomes d'une même famille.

Chaque atome, atteint par une partie du faisceau incident, renvoie un rayon X de même intensité (diffusion élastique) et dans une direction faisant un angle, par rapport au plan dans lequel se situe l'atome, égal à celui du rayon incident, identifié par la lettre grecque θ . Les rayons réémis par l'ensemble des atomes du matériau, qualifiés de rayons diffractés, forment des ondes dont les interférences peuvent, lorsqu'elles sont en phases - on parle alors d'interférences constructives - engendrer l'apparition de pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines présentes. L'obtention d'interférences constructives est conditionnée par la valeur de la différence de marche notée δ , qui doit être égale à un nombre entier n de fois la longueur d'onde du faisceau incident soit : $\delta = n\lambda$. Cette différence de marche correspond à la distance supplémentaire parcourue par un rayon en retard par rapport à un autre rayon. Dans cette configuration particulière, la condition de diffraction respecte la loi de Bragg suivante :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III-15})$$

où d représente la distance interréticulaire entre deux plans d'atomes de la même famille, λ correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, n est un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction et θ est l'angle d'incidence des rayons X.

Les analyses DRX sont généralement réalisées à l'aide d'un diffractomètre composé entre autres d'une source à rayons X et d'un détecteur entre lesquels est positionné l'échantillon à

analyser. Concernant le fonctionnement de la source, l'échauffement électrique d'une cathode constituée d'un filament de tungstène permet l'émission d'électrons. Une importante ddp imposée entre cette cathode et une anode métallique permet l'accélération des électrons qui viennent alors bombarder l'anode et provoquer des perturbations au sein du nuage électronique des atomes qui la constituent. La désexcitation des électrons et le retour à leur état fondamental par transitions électroniques produit finalement des rayons X. Ces rayons X interagissent ensuite avec l'échantillon à analyser puis sont renvoyés vers un détecteur. Différents types de détecteur existent mais leur principe reste fondamentalement identique. A ces modules s'ajoutent différents éléments permettant d'optimiser la nature du faisceau, citons par exemple l'utilisation de fentes de Soler permettant de limiter la divergence des rayons, ou le recours à des filtres permettant d'éliminer ou de limiter une partie des longueurs d'onde du faisceau afin de conserver uniquement la raie la plus intense de la cible.

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD Pro, équipé d'une anode en cuivre, dont la raie K_{α} présente une longueur d'onde $\lambda_{\alpha}=0,1541874$ nm, et d'un détecteur 1D de type X'Celerator. Des échantillons massifs (les mêmes que ceux étudiés par impédancemétrie) ont été analysés sur une plage angulaire 10° - 90° avec un temps d'acquisition de 5 heures. De plus, lors de l'acquisition, les échantillons massifs ont été mis en rotation afin d'augmenter la statistique de comptage. Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA commercialisé par Bruker afin de retirer une partie du bruit de fond et de la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$. Ils ont ensuite été comparés aux fiches JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de la base de données de référence de l'*International Center for Diffraction Data* afin d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons.

III.3.ii. Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et Thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermiques représentent un ensemble de techniques de caractérisations de l'évolution de propriétés physico-chimiques de matériaux en fonction du temps et/ou de la température sous atmosphère variable. Les analyses thermiques employées au cours de cette thèse se consacrent à l'identification de températures de transformation caractéristiques ainsi qu'à la perte de masse des échantillons. Pour accéder à ces propriétés, les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont simultanément été employées.

L'ATD consiste à mesurer des différences de températures entre un échantillon à analyser et un échantillon témoin inerte et insensible aux variations de température sur la gamme d'étude. Les deux matériaux sont placés dans une même enceinte, chauffée suivant un cycle déterminé, et leur température respective est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité des porte-échantillons. La différence de potentiel correspondante est alors calculée et son évolution en fonction de la température de l'échantillon témoin permet d'observer deux types de variations :

- soit la température de l'échantillon augmente plus vite que celle de la référence, cela se traduit par un dégagement de chaleur de l'échantillon et on parle d'un phénomène exothermique, c'est ce qui est observé par exemple pour les cristallisations
- soit la température de l'échantillon augmente moins rapidement que celle du témoin, cela signifie qu'il consomme de la chaleur et le phénomène correspondant est qualifié d'endothermique, c'est la particularité entre autre des transitions de phases, de la fusion et de la transition vitreuse

L'ATG quant à elle permet de mesurer une variation de masse d'un échantillon sur une plage de température donnée. L'échantillon à caractériser est placé dans une enceinte chauffante et la température ainsi que la masse sont mesurées à l'aide respectivement d'un thermocouple et d'une microbalance. Les variations de masse sont alors représentées en fonction de la température et il est alors possible de distinguer :

- une augmentation de la masse s'il s'agit d'une oxydation ou d'une absorption

- une diminution de la masse dans le cas d'une évaporation, réduction, désorption,...

Parfois, il est nécessaire de représenter également l'évolution de la dérivée de la variation de masse en fonction du temps pour une meilleure observation des phénomènes.

Ces deux techniques d'analyses que sont l'ATD et l'ATG peuvent être réalisées simultanément selon les appareils utilisés. C'est le cas notamment de l'appareil utilisé pour la caractérisation des échantillons étudiés lors de cette thèse à savoir un analyseur thermique modulaire de marque SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC commercialisé par Setaram. Pour les mesures, une masse d'environ 70 mg d'échantillon est placée dans un premier creuset en alumine positionné sur un premier support dans l'enceinte. Un second creuset en alumine vide constitue la référence et est placé sur le second support. Pour chaque mesure, l'enceinte est placée sous atmosphère contrôlée d'argon et une rampe de température est programmée entre la température ambiante et 1300 °C avec une vitesse de montée constante de 10 °C/min. Le logiciel CALISTO permet finalement le traitement des données acquises.

III.3.iii. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microscopie optique

Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie optique permettent une observation précise de la microstructure à la surface d'un échantillon. La microscopie électronique à balayage est toutefois plus fréquemment utilisée dans le sens où elle offre une meilleure résolution et un meilleur grandissement par rapport à la microscopie optique. La microscopie optique est employée pour vérifier l'état de surface après polissage et avoir un premier aperçu de l'homogénéité en termes de cristallisation de l'échantillon.

A l'image de la DRX, les MEB fonctionnent également sur le principe d'interaction rayonnement-matière. La différence entre les deux techniques se situe principalement au niveau des particules issues de l'échantillon en réponse à l'interaction et captées par des détecteurs particuliers. Dans le cas des MEB, la production d'électrons est réalisée la plupart du temps par effet thermoïonique d'un filament de tungstène soumis à une forte ddp. Les électrons produits sont ensuite focalisés par un wehnelt puis accélérés vers une anode dans la colonne électronique de l'appareil placée sous vide. Différentes bobines électromagnétiques et diaphragmes permettent de focaliser le faisceau d'électrons en un point, appelé « spot » sur l'échantillon et d'assurer le balayage en surface de celui-ci (Figure III-16).

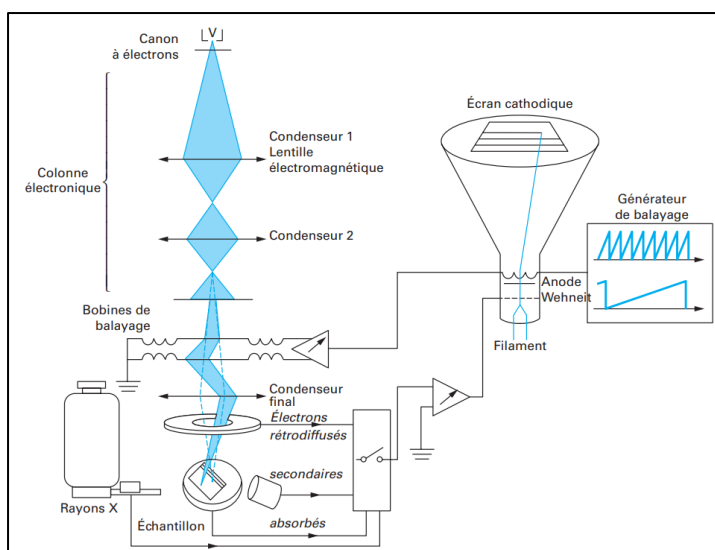


Figure III-16. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [34].

Le faisceau d'électrons entrant en contact avec les atomes de l'échantillon, placé dans une chambre particulière, subit alors différentes émissions élastiques et inélastiques qui dépendent à la fois de la nature des atomes et du volume sondé appelé également « poire d'interaction » du fait de

sa forme. Les principales émissions d'intérêt en microscopie électronique à balayage sont les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les rayons X (Figure III-17).

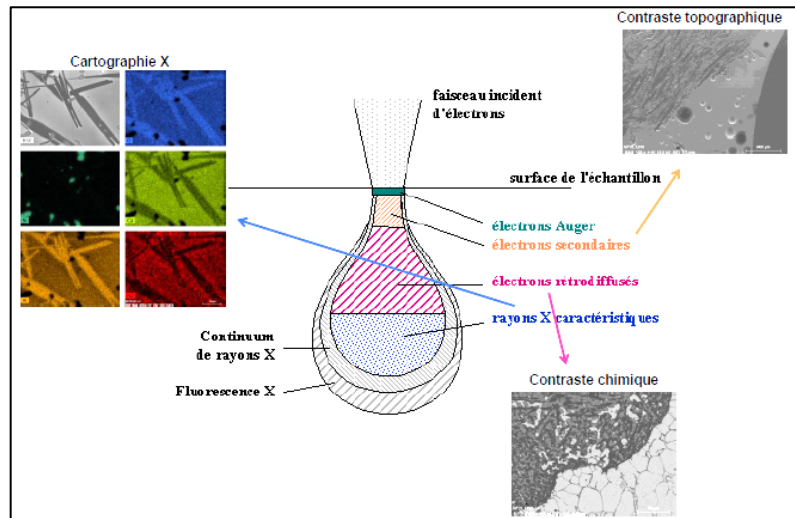


Figure III-17. Poire d'interaction représentant les principales émissions résultant de l'interaction faisceau incident-matière [35].

- Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une interaction élastique (i.e. sans perte d'énergie) entre le faisceau incident et les atomes de l'échantillon. Leur forte énergie leur confère un pouvoir de pénétration important fortement dépendant du numéro atomique des atomes présents. Leur détection permet d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique à la surface de l'échantillon, une zone riche en élément lourd présentera un contraste plus clair qu'une zone contenant des éléments légers.
- Les électrons secondaires sont issus d'une interaction inélastique (i.e. avec perte d'énergie) et présentent par conséquent une faible énergie. De cette faible énergie résulte une provenance de faible profondeur pour ces électrons ce qui implique une forte sensibilité vis-à-vis de la topographie de la surface de l'échantillon. Les détecteurs d'électrons secondaires sont donc placés à un potentiel important afin d'en attirer une grande proportion.
- Les rayons X produits dans un MEB répondent exactement au même principe que ceux impliqués en DRX. La réaction inélastique correspondante provient de la désexcitation d'un atome préalablement excité via la transition d'un électron vers une couche électronique plus profonde. Les détecteurs utilisés permettent l'analyse de ces rayons X et de remonter à une composition chimique qualitative et quantitative localisée. Associée à l'acquisition de l'image, la détection de rayons X permet de réaliser des cartographies comme celle présentée sur la Figure III-17.

Les observations microscopiques sont réalisées sur les échantillons d'impédancemétrie après avoir retiré les électrodes de contact en platine de leur surface. Un polissage avec une étape de finition par une suspension diamantée de 1 μm permet d'obtenir une surface d'aspect « poli-miroir ». Pour les observations au MEB, la métallisation sous vide par le dépôt d'une couche de carbone est nécessaire pour rendre l'échantillon conducteur et permet de réguler la quantité d'électrons arrivant à la surface de l'échantillon.

Le microscope optique utilisé afin d'effectuer des observations préliminaires des échantillons est un modèle BX60 de chez Olympus équipé d'un oculaire de grossissement $\times 10$ et de 4 objectifs permettant un grossissement de $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 100$. Il permet différents types d'observations telles que des observations en lumière transmise ou réfléchie ainsi qu'en champ clair ou champ sombre. A cet appareil est connectée une caméra CCD PixelINK associée au logiciel Images&Mesures développé par Buehler pour réaliser les observations et certaines mesures de

dimensions directement sur l'écran de l'ordinateur et permettre l'enregistrement immédiat des clichés optique.

Pour les observations au MEB, un modèle Supra 55 commercialisé par Zeiss a été utilisé. Ce MEB est équipé d'un détecteur EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) pour l'analyse des rayons X émis et du logiciel Esprit 1.9. L'automatisation du MEB permet également de faire une acquisition d'une surface importante sur un échantillon tout en gardant une qualité d'image satisfaisante. Cette option, appelée raboutage, est permise par l'enregistrement séquentiel de plusieurs images qui, mises bout à bout, permettent l'obtention d'une mosaïque.

III.3.iv. Analyse et traitement d'images

Les techniques d'analyse et de traitement d'images sont utilisées dans le but d'améliorer ou tout du moins de modifier des images afin d'en extraire plus aisément des informations telles que des grandeurs physiques. Ces techniques ont récemment été employées pour l'étude de cristallisations et de dissolutions de cristaux dans des verres d'intérêts nucléaires dans le cadre des travaux de thèse d'Olivier Delattre et de Judith Fournier Renaud [7, 9]. Dans le cadre de cette thèse, ces techniques ont permis de déterminer un taux de cristaux présents en surface des échantillons de la série M_x étudiés en microscopie électronique à balayage.

Une image est définie comme une matrice ou un tableau, c'est-à-dire une succession de lignes et de colonnes constituées d'objets élémentaires appelés pixels. Chaque pixel correspond alors à une case de ce tableau et le nombre total de pixel détermine la définition de l'image (à ne pas confondre avec la résolution définie par le nombre de pixel par unité de longueur exprimée en dpi : *dots per inch* ou pixel par pouce). Ces pixels possèdent chacun une valeur allant de la couleur noire à la couleur blanche et peuvent être codés de différentes manières suivant le nombre de bits possibles, les plus courantes étant les configurations suivantes :

- Image binaire : chacun des pixels de cette image est codé sur un seul bit. Cela signifie qu'un pixel ne pourra prendre que $2^1=2$ couleurs possibles, le plus souvent noir et blanc avec pour valeur respective 0 et 1.
- Image en niveaux de gris : dans ce type d'image, chacun des pixels est codé sur plusieurs bits et généralement un seul octet (=8 bits) est utilisé. Un pixel peut alors prendre $2^8=256$ teintes allant du noir (valeur du pixel égale à 0) au blanc (valeur du pixel égale à 255). Il existe toutefois des images codées sur 16 ou 32 bits correspondant respectivement à $2^{16}=65\ 536$ et $2^{32}=4\ 294\ 967\ 296$ niveaux de gris différents.
- Images en couleurs ou images RVB : les pixels de cette image sont codés sur trois octets appartenant aux trois couleurs rouge, verte et bleue. Chaque pixel peut alors prendre une couleur parmi les $(2^8)^3=256^3=16\ 777\ 216$ possibles. On parle également d'images 24 bits pour ce type de codage. Afin de réduire la résolution des images couleurs et donc la taille occupée en termes de mémoire, un codage 8 bits est possible en recourant à une palette de couleurs appelée LUT pour *Look-up table* en anglais.

La plupart des méthodes d'analyse et de traitement sont réalisables uniquement sur des images en niveaux de gris et parfois binarisées. Afin de convertir ces images et d'en extraire des informations sans toutefois en perdre, différentes opérations sont proposées par des logiciels spécialement développés. Le logiciel open source Fiji utilisé offre en effet tout un panel d'options largement suffisant dans le cas de cette étude pour la détermination du taux d'hétérogénéités (cristaux, phases insolubles et phases démixées) de nos échantillons. C'est le cas par exemple de l'opération d'analyse de particules (*Analyse particles*) permettant l'accès à différents paramètres relatifs à des particules (nombre, diamètre équivalent, surface, surface relative, ...) mises en évidence par binarisation d'une image. Sur la Figure III-18 est représenté un exemple de binarisation d'un cliché MEB.

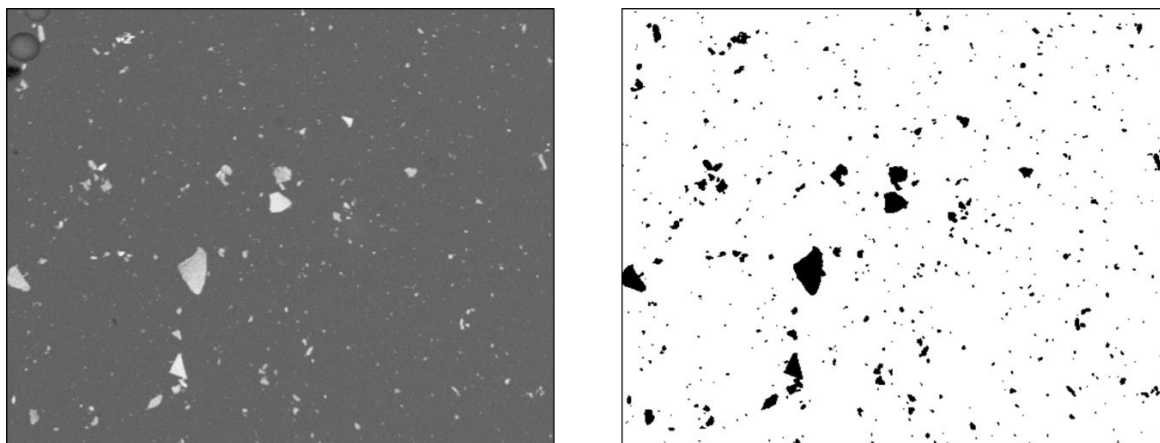


Figure III-18. Image issue d'une acquisition MEB (à gauche) sur un échantillon du verre $R_{3,0}$ et image binarisée correspondante (à droite) mettant en évidence des hétérogénéités, ici des particules insolubles d'oxyde de ruthénium.

CONCLUSION DU CHAPITRE III

Ce chapitre a permis de présenter les verres étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse ainsi que leur méthode d'élaboration et de caractérisation. Comme il a été décrit dans l'étude bibliographique présentée au CHAPITRE II, les propriétés électriques notamment peuvent être sensibles à certaines modifications de microstructure et de compositions des matériaux.

Le premier axe de recherche développé dans le cadre de cette thèse consiste à caractériser des verres technologiques vitrocristallin et verre de conditionnement de PF d'intérêt nucléaire. Plus précisément, des morceaux de reliquats de ces verres sont récupérés sur le PEV du CEA Marcoule et chacune des strates composant ces verres est étudiée. Ces verres présentent à la fois une composition différente et des hétérogénéités particulières susceptibles de modifier globalement et/ou localement certaines propriétés du matériau de façon plus ou moins importante. Afin d'étudier l'impact de ces hétérogénéités, deux séries de verres de compositions simplifiées présentant certaines des hétérogénéités retrouvées dans les verres complexes sont élaborées à partir d'une même matrice simplifiée à 4 oxydes (M_0 et R_0) à laquelle sont ajoutées différentes quantités d'oxyde de molybdène MoO_3 et d'oxyde de ruthénium RuO_2 .

Des échantillons des verres complexes et simplifiés sont mis en forme afin d'être caractérisés successivement par spectroscopie d'impédance, DRX, microscopie électronique à balayage, analyses thermiques et microscopie en champ proche. Les mesures d'impédance sont réalisées à la fois sur des échantillons de verres à l'état solide et à l'état liquide grâce à deux montages différents. Le premier montage permet des mesures sur des pastilles de verre solide et grâce au second montage, des verres en fusion peuvent être caractérisés. Ces montages permettent l'acquisition de données à différentes températures, entre l'ambiante et la T_g pour les mesures à l'état solide et au-delà de T_g pour les mesures dans le liquide. Quel que soit le montage, le principe de mesure est identique et repose sur la mesure d'un courant en réponse à l'application d'une tension sinusoïdale de fréquence variable. Le calcul du rapport des deux signaux donne l'impédance complexe du matériau qui varie donc en fonction de la fréquence. La représentation de l'impédance complexe dans un diagramme de Nyquist ou Cole-Cole permet de déterminer la résistance intrinsèque du matériau et d'en déduire la conductivité électrique. A ces mesures électriques viennent s'ajouter des caractérisations microstructurales par DRX et MEB afin de comparer et vérifier les phases formées dans nos échantillons. L'analyse et le traitement de certaines images ou mosaïques d'images acquises au MEB permettent, après différentes opérations, de déterminer des propriétés physiques. Ces techniques sont utilisées dans cette étude afin d'estimer une quantité d'hétérogénéité exprimée en fraction surfacique. Par ailleurs, des mesures par analyses thermiques permettent de compléter les résultats obtenus à plus basse température en termes de modifications physico-chimiques (transformations de phases, cristallisations, ...). Des échantillons de plus fine épaisseur sont aussi étudiés par différentes techniques de microscopie en champ proche : microscopie à force électrostatique (EFM) et microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) afin d'obtenir des informations locales sur les propriétés électriques.

Les deux derniers chapitres de ce manuscrit sont consacrés à la présentation des résultats obtenus ainsi que leur interprétation. Les données acquises sur les verres complexes de type vitrocristallin et verre de conditionnement de PF sont tout d'abord présentées en CHAPITRE IV puis celles concernant les verres des séries M_x et R_x constituent le CHAPITRE V.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Adenot, T. Advocat, I. Bisel, J.-C. Broudic, P. Brun, C. Cau-Dit-Coumes, F. Delage, J.-L. Dussossoy, S. Faure, B. Fournel, C. Girold, A. Granjean, J.-F. Hollebecque, J. Lacombe, C. Ladirat, F. Lemort, O. Pinet, S. Poitou, F. Rouppert, P. Vistoli, Le traitement et le conditionnement des déchets : document thématique synthétique relatif à la loi du 30 décembre 1991 Rapport technique : DTCD/2004/08, 2004.
- [2] R. Boën, L'élaboration de verres nucléaires en creuset froid, Clefs CEA (59) (2010) 17-21.
- [3] B. Bonin, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire: Le conditionnement des déchets nucléaires, 2008.
- [4] L. Jacoutot, Modélisation numérique de phénomènes couplés dans des bains de verre brassés mécaniquement et élaborés en creuset froid inductif, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2006
- [5] H. Boucetta, Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité, Montpellier 2, 2012
- [6] X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme, Thèse, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc 1999.
- [7] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique: application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans, 2013
- [8] A. Younsi, Simulations des effets des écoulements sur la croissance cristalline d'un mélange binaire. Approche par méthode de Boltzmann sur réseau, École Polytechnique, 2015
- [9] J. Fournier Renaud, Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus – contexte des verres nucléaires, Thèse, Université de Montpellier, 2017
- [10] G. Barba Rossa, Modélisation multiphysique de l'élaboration de verre en creuset froid, Thèse, Université de Grenoble, 2017
- [11] C. Simonnet, Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes: effet de l'incorporation de particules de RuO₂, Thèse, Université Montpellier 2, 2004
- [12] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, M. Allix, A. Grandjean, Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *Journal of Nuclear Materials* 389(3) (2009) 450-457.
- [13] R. Pflieger, M. Malki, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, Electrical Conductivity of RuO₂-Borosilicate Glasses: Effect of the Synthesis Route, *Journal of the American Ceramic Society* 92(7) (2009) 1560-1566.
- [14] C. Cousi, Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique, Montpellier 2, 2004
- [15] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃ glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 90(3) (2007) 774-783.
- [16] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majerus, D. de Ligny, C. Mercier, EFFECT OF COMPOSITIONAL CHANGES ON THE STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION TENDENCY OF A BOROSILICATE GLASS CONTAINING MoO₃, in: A. Cozzi, T. Ohji (Eds.), *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries Xii2009*, pp. 59-+.
- [17] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse, Université de Paris VI, 2009
- [18] M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trebosc, D. Caurant, O. Majerus, F. Angeli, T. Charpentier, Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ⁹⁵Mo MAS NMR, *Journal of the American Ceramic Society* 94(12) (2011) 4274-4282.
- [19] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, O. Pinet, Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 333(2) (2004) 199-205.

- [20] A. Kahouli, Spectroscopie diélectrique appliquée aux polymères, Techniques de l'ingénieur Matériaux isolants en électrotechnique base documentaire : TIB255DUO(ref. article : d2308) (2016).
- [21] M. Malki, P. Echegut, Electrical conductivity of the CaO–SiO₂ system in the solid and the molten states, *Journal of Non-Crystalline Solids* 323(1-3) (2003) 131-136.
- [22] H. Jena, R. Asuvathraman, K.V.G. Kutty, P.R.V. Rao, Comparison of electrical conductivity and thermal properties of borosilicate glass with and without simulated radioactive waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115(1) (2014) 367-374.
- [23] S. Jérôme, V.L. Daniel, Microscopie optique en champ proche. Principe, Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p862) (2014).
- [24] C. Riedel, Dielectric and mechanical properties of polymers at macro and nanoscale, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2010
- [25] D. El Khoury, Towards the use of Electrostatic Force Microscopy to study interphases in nanodielectric materials, École doctorale Information, Structures, Systèmes - Unité de recherche UMR 5214, Institut d'Électronique et des Systèmes, Thèse de l'Université de Montpellier, 2017
- [26] F. Salvan, F. Thibaudau, Microscopie à sonde locale, Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p895) (1999).
- [27] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, Local electrical characterization of Ag conducting chalcogenide glasses using electric force microscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356(44) (2010) 2402-2405.
- [28] C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G.A. Schwartz, D.G.d. Oteyza, A. Alegria, J. Colmenero, Determination of the nanoscale dielectric constant by means of a double pass method using electrostatic force microscopy, *Journal of Applied Physics* 106(2) (2009) 024315.
- [29] C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G.A. Schwartz, D.G. de Oteyza, A. Alegria, J. Colmenero, Dielectric properties of thin insulating layers measured by Electrostatic Force Microscopy, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 50(1) (2010) 10501.
- [30] J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy, *Solid State Ionics* 198(1) (2011) 16-21.
- [31] R. O'Hayre, G. Feng, W.D. Nix, F.B. Prinz, Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy, *Journal of Applied Physics* 96(6) (2004) 3540-3549.
- [32] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, High resolution electrical characterisation of Ag-conducting heterogeneous chalcogenide glasses, *Solid State Ionics* 181(25) (2010) 1205-1208.
- [33] P. Blood, J.W. Orton, The electrical characterisation of semiconductors, *Reports on Progress in Physics* 41(2) (1978) 157.
- [34] R. Jacky, Microscopie électronique à balayage Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p865) (2013).
- [35] P. Chevreux, Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus, Université de Lorraine, 2016

CHAPITRE IV.

ETUDE DE VERRES BOROSILICATES COMPLEXES

VITROCRISTALLIN ET DE CONDITIONNEMENT DE PF

SOMMAIRE

IV.1. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES STRATES DE RELIQUATS	111
IV.1.i. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe de conditionnement de PF	111
IV.1.i.a) Etude de la strate 1	112
IV.1.i.b) Etude de la strate 2.....	112
IV.1.i.c) Etude de la strate 3	112
IV.1.ii. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe vitrocristallin	113
IV.1.ii.a) Etude de la strate 1	114
IV.1.ii.b) Etude de la strate 2	114
IV.1.ii.c) Etude de la strate 3	114
IV.2. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE STATIQUE σ_{DC} DES STRATES DE RELIQUATS DE VERRES COMPLEXES	117
IV.2.i. Conductivité statique d'un reliquat de verre de conditionnement de PF	117
IV.2.ii. Conductivité statique d'un reliquat de verre vitrocristallin	121
IV.3. ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES STRATES DE RELIQUATS DE VERRES COMPLEXES	124
IV.3.i. Etude des strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF	125
IV.3.i.a) Strate 1.....	125
IV.3.i.b) Strate 2	127
IV.3.i.c) Strate 3.....	129
IV.3.ii. Etude des strates d'un reliquat de verre vitrocristallin.....	131
IV.3.ii.a) Strate 1.....	131
IV.3.ii.b) Strate 2	133
IV.3.ii.c) Etude approfondie sur la strate 3	135
➤ Article « <i>Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic</i> »	135
CONCLUSION DU CHAPITRE IV	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149

TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure IV-1. Photographie d'un morceau de reliquat de verre de conditionnement de PF prélevé au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure IV-2. Images de microscopie optique (en haut) obtenues sur un échantillon issu de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF (échelles 500 μm à gauche et 125 μm à droite) et images MEB d'un autre échantillon de cette strate (en bas).....</i>	<i>113</i>
<i>Figure IV-3. Photographie d'un morceau de reliquat de verre vitrocristallin prélevé au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure IV-4. (a) Cliché MEB obtenu sur un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin et (b) agrandissement de la zone repérée par le rectangle rouge de la Figure IV-4-(a). (c) Spectres EDS des phases 1 et 2 indiquées sur la Figure IV-4-(b).</i>	<i>115</i>
<i>Figure IV-5. Diffractogramme obtenu sur un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin.</i>	<i>116</i>
<i>Figure IV-6. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des échantillons prélevés au niveau des trois strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure IV-7. Evolution de la conductivité électrique statique σ_{dc} en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius pour les trois strates d'un reliquat de verre complexe verre de conditionnement de PF. Les droites en pointillés représentent les ajustements linéaires des données expérimentales.</i>	<i>120</i>
<i>Figure IV-8. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des échantillons prélevés au niveau des trois strates d'un reliquat de verre vitrocristallin.....</i>	<i>122</i>
<i>Figure IV-9. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius pour les trois strates d'un reliquat de verre complexe vitrocristallin. Les droites en pointillés représentent les ajustements linéaires des données expérimentales.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure IV-10. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillé indique la valeur correspondant à $\tan \delta = 1$.</i>	<i>126</i>
<i>Figure IV-11. Evolution du rapport σ'/σ_{dc} en fonction de la fréquence d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF à différentes températures avec l'axe vertical en échelle linéaire en (a) et en échelle logarithmique en (b). Evolution de σ' (c) en fonction de la fréquence pour le même échantillon à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ces graphiques.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure IV-12. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillée indique la valeur pour $\tan \delta = 1$.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure IV-13. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique. (Remarque : Les données liées à des erreurs de mesures (valeurs de σ' négatives pour les plus basses températures par exemple) ont été volontairement supprimées de ces graphiques).</i>	<i>129</i>
<i>Figure IV-14. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences.</i>	<i>130</i>

- Figure IV-15. (a) Evolution de la partie réelle de la conductivité électrique σ' d'un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la fréquence à différentes températures et (b) agrandissement de la zone délimitée par les pointillés sur la Figure IV-15. (a). La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique. 130*
- Figure IV-16. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillée sur le graphique de droite indique la valeur pour $\tan \delta = 1$ 132*
- Figure IV-17. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique. 133*
- Figure IV-18. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la température pour différentes fréquences. 134*
- Figure IV-19. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique. 135*

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau IV-1. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité électrique calculée à partir des ajustements linéaires des données de la Figure IV-7 pour chacune des trois strates de reliquat.</i>	<i>120</i>
<i>Tableau IV-2. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité électrique calculée à partir des ajustements linéaires des données de la Figure IV-9 pour chacune des trois strates de reliquat.</i>	<i>123</i>

Ce quatrième chapitre présente les résultats obtenus à partir des caractérisations effectuées sur des verres technologiques complexes vitrocristallin et verre de conditionnement de PF élaborés en creuset froid. Pour rappel, le procédé en creuset froid permet l'élaboration de verre à partir d'un mélange de fritte de verre et d'un calcinât résultant de la réduction à l'état solide des solutions de produits de fission. Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, les reliquats de ces verres (verre restant au contact des parois du creuset froid après vidange du four) sont constitués de différentes strates formées au cours de l'élaboration de verre en creuset froid, pouvant présenter certaines cristallisations favorisées par le gradient de température. Les strates des reliquats se repèrent facilement du fait de leur différente microstructure et sont généralement au nombre de trois. On distingue alors une première strate au contact des parois refroidies du procédé qui correspond à la fritte de verre de démarrage (homogène), une seconde strate où peuvent avoir lieu des phénomènes de cristallisations et une troisième strate qui correspond au verre élaboré dont la composition est celle de la dernière coulée de verre avant l'arrêt du creuset.

L'objectif visé ici est de présenter les données acquises sur ces strates de verres complexes afin d'apporter des éléments de réponse sur les propriétés isolantes recherchées pour les autocreusets correspondants. Ces données pourront également servir à alimenter les simulations magnéto-thermo-hydrauliques en cours de développement, simulations qui, à l'heure actuelle, prennent en compte uniquement la partie statique de la conductivité électrique pour les calculs de puissance dissipée au niveau de la sole du creuset froid.

L'axe de recherche développé dans ce chapitre et les résultats qui en découlent n'ont pas pour prétention de répondre à toutes les questions au sujet de ces autocreusets car celles-ci font intervenir un très grand nombre de paramètres. Parmi ces paramètres peuvent être cités par exemple la représentativité des reliquats étudiés dans le cadre de cette thèse vis-à-vis du comportement des autocreusets en conditions réelles de fonctionnement du procédé avec prise en compte du champ électromagnétique et de l'environnement radioactif. D'autre part, il faut rappeler que les compositions des verres étudiés font intervenir un grand nombre d'éléments, susceptibles de rendre les interprétations complexes.

Après avoir décrit dans une première partie la microstructure de chacune des strates des deux verres complexes au travers d'analyses microscopiques (microscope optique ou microscope électronique à balayage) **(non disponible sur cette version du manuscrit pour raison confidentielle)**, une analyse des données de conductivités électriques statiques en fonction de la température, acquises par des mesures d'impédance électrique à l'état solide, est réalisée dans une deuxième partie. Cette analyse est d'abord effectuée pour les strates du verre vitrocristallin puis pour les strates du verre de conditionnement de PF. Une troisième et dernière partie présente les résultats obtenus concernant les propriétés diélectriques et les interprétations qui en découlent. Cette partie inclut également une étude approfondie réalisée sur la strate 3 du verre vitrocristallin ayant fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Nuclear Materials* [1], et dont l'article est ajouté en fin de chapitre après une présentation sommaire de celui-ci et quelques remarques complémentaires.

IV.1. Etude de la microstructure des strates de reliquats

Cette partie présente la microstructure d'échantillons prélevés au niveau de différentes strates de reliquats. L'étude par microscopie optique ou électronique à balayage de chacun des échantillons permet de décrire brièvement les différences observées en termes d'hétérogénéités. Bien que des échantillons de verres nominaux aient été choisis, les résultats présentés ici ne doivent pas être considérés comme généraux et identiques pour tous les reliquats de verres vitrocristallin et verre de conditionnement de PF élaborés en creuset froid car de légères modifications peuvent avoir lieu suivant notamment les variations de compositions et leurs conditions d'élaborations.

IV.1.i. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe de conditionnement de PF

La Figure IV-1 suivante représente une photographie d'un morceau de reliquat de verre de conditionnement de PF sur lequel les trois strates formées sont mises en évidence.

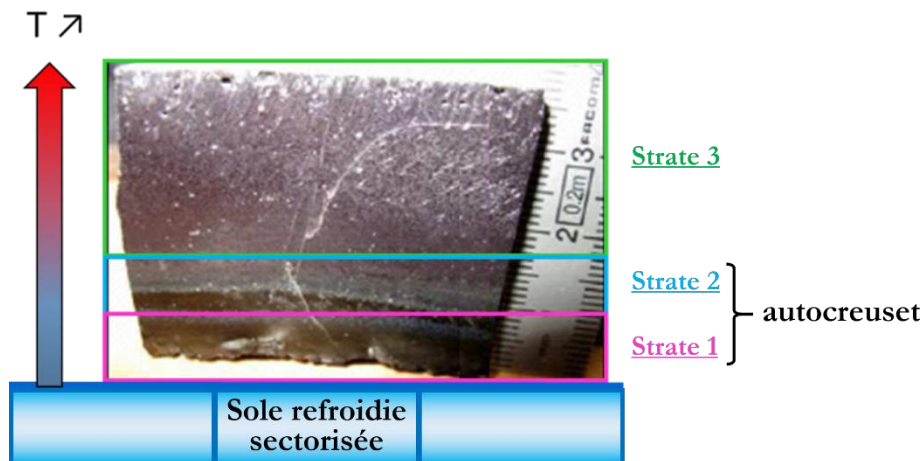


Figure IV-1. Photographie d'un morceau de reliquat de verre de conditionnement de PF prélevé au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset

IV.1.i.a) Etude de la strate 1

La strate 1 du reliquat correspond à la strate en contact avec la paroi refroidie. Comme précisé précédemment en introduction de ce chapitre, elle correspond à la fritte de verre utilisée au démarrage du four.

Pour des raisons de confidentialité, la microstructure relative à un échantillon prélevé dans cette strate n'est pas présentée dans cette version du manuscrit.

IV.1.i.b) Etude de la strate 2

La strate 2 du reliquat se forme lors de l'élaboration au-dessus de la strate 1 et correspond à la seconde partie de l'autocreuset.

Pour des raisons de confidentialité, la microstructure relative à un échantillon prélevé dans cette strate n'est pas présentée dans cette version du manuscrit.

IV.1.i.c) Etude de la strate 3

La strate 3 du reliquat se forme à l'issue de la dernière coulée de verre en conteneur lors d'une campagne d'élaboration. Elle correspond alors au verre n'ayant pas pu être coulé à cause de sa forte viscosité à cet endroit du four, et restant dans ce dernier au-dessus des deux premières strates formées au cours de l'étape de vitrification constituant l'autocreuset. En termes de composition et de microstructure, la strate 3 s'apparente donc à un verre complexe de conditionnement de PF élaboré en creuset froid. La Figure IV-2 montre des images acquises par microscopie optique et microscopie électronique à balayage sur des échantillons issue de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF.

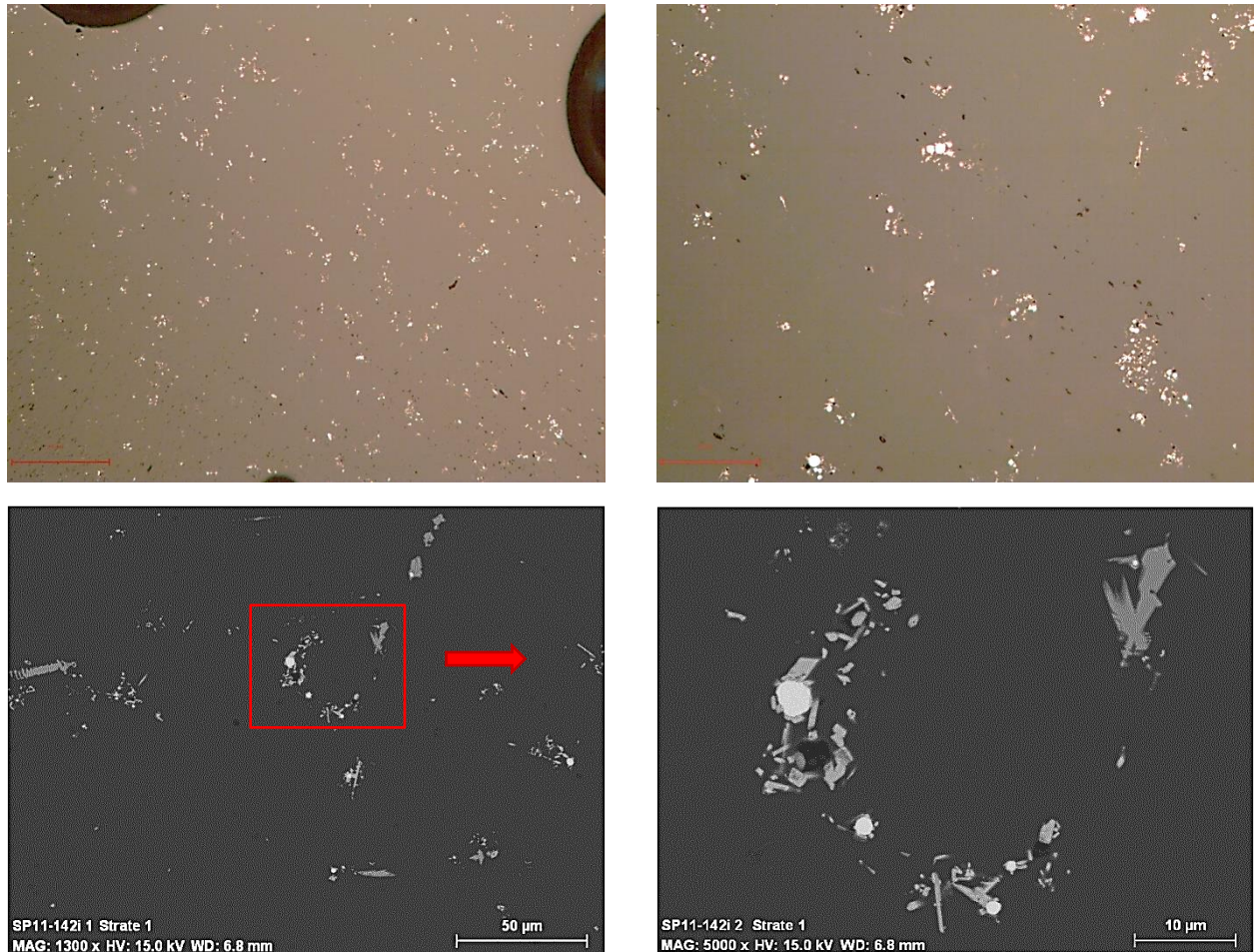


Figure IV-2. Images de microscopie optique (en haut) obtenues sur un échantillon issu de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF (échelles 500 μm à gauche et 125 μm à droite) et images MEB d'un autre échantillon de cette strate (en bas).

Sur ces images, il est clairement observé une répartition globalement homogène de cristaux dans la matrice vitreuse. Ces cristaux, étudiés par EDS (spectres non représentés ici), correspondent à des particules de platinoïdes composées d'alliage de palladium et de tellure métallique Pd-Te sous formes de billes de quelques microns de diamètre et d'oxyde de ruthénium RuO_2 sous formes d'aiguilles de longueur de l'ordre de la dizaine de microns, situées principalement autour des billes de Pd-Te. Les platinoïdes sont en effet très peu solubles dans le verre à la température d'élaboration (1200°C) : à cette température le palladium allié au tellure forment une phase liquide, et le RuO_2 ne se dissout que faiblement dans la matrice vitreuse [4, 5].

IV.1.ii. Caractérisation d'un reliquat de verre complexe vitrocristallin

La Figure IV-3 suivante représente une photographie d'un morceau de reliquat de vitrocristallin sur lequel les trois strates formées sont mises en évidence.

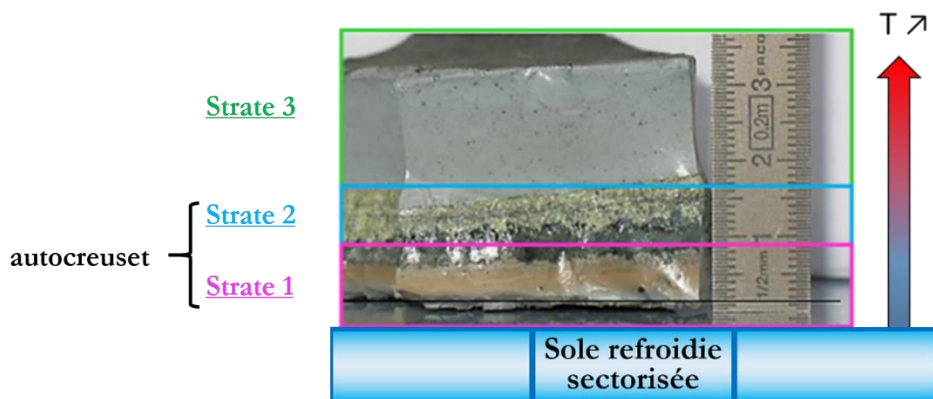


Figure IV-3. Photographie d'un morceau de reliquat de verre vitrocristallin prélevé au niveau de la sole refroidie après vidange totale du creuset

IV.1.ii.a) Etude de la strate 1

La fritte de verre de démarrage utilisée en creuset froid pour l'élaboration du verre complexe vitrocristallin est différente de celle utilisée pour le verre de conditionnement de PF.

Pour des raisons de confidentialité, la microstructure relative à un échantillon prélevé dans cette strate n'est pas présentée dans cette version du manuscrit.

IV.1.ii.b) Etude de la strate 2

La deuxième strate du verre complexe vitrocristallin correspond, comme pour le verre de conditionnement de PF, à une strate cristallisée caractérisée par une microstructure hétérogène.

Pour des raisons de confidentialité, la microstructure relative à un échantillon prélevé dans cette strate n'est pas présentée dans cette version du manuscrit.

IV.1.ii.c) Etude de la strate 3

La strate 3 du reliquat présente la même composition et la même microstructure que celles du verre vitrocristallin obtenue lors de l'ultime coulée de verre en conteneur. La microstructure d'un échantillon prélevé au niveau de cette strate est présentée dans les Figure IV-4-(a) et Figure IV-4-(b) au travers d'images MEB et de spectres EDS.

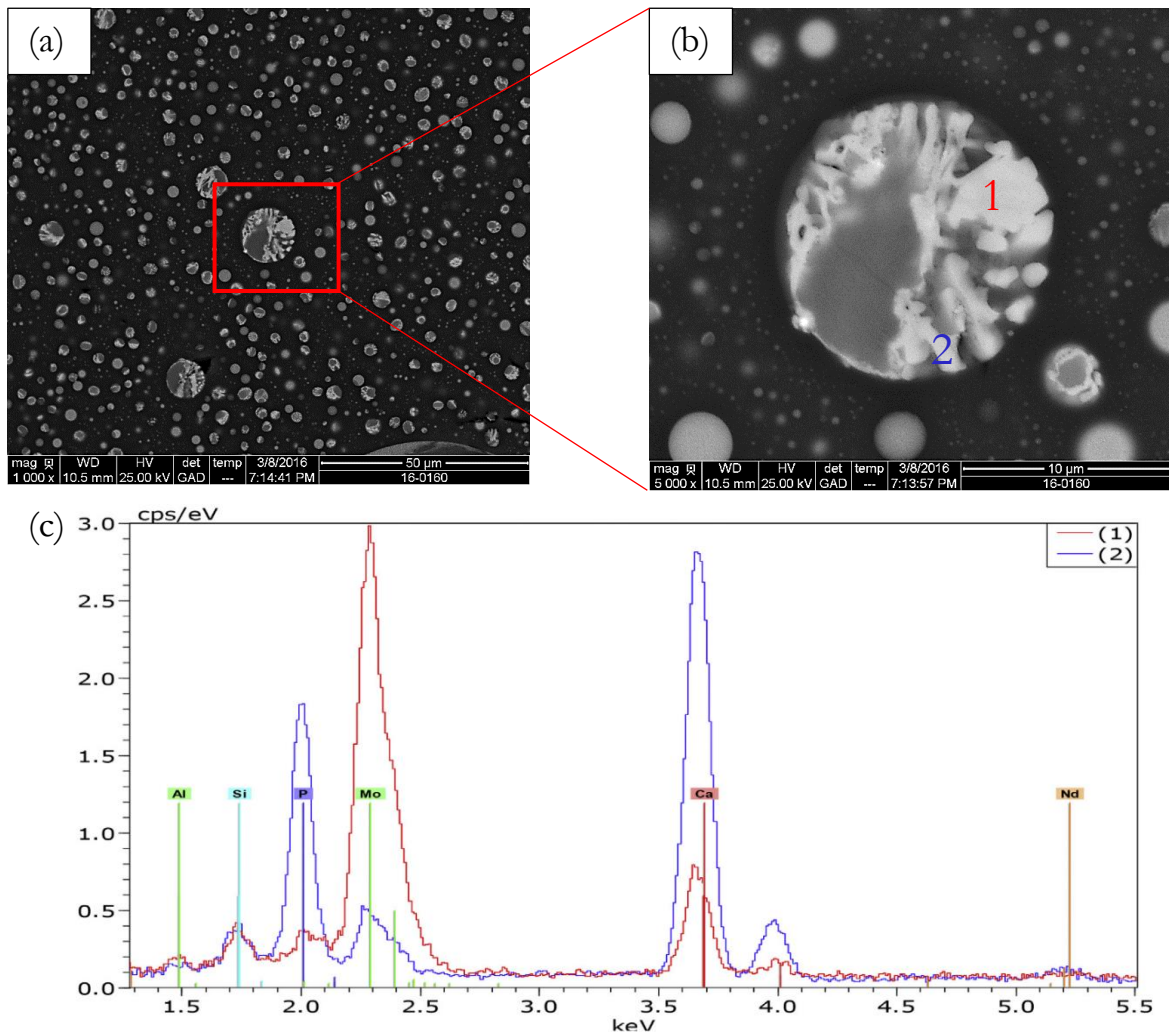


Figure IV-4. (a) Cliché MEB obtenu sur un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin et (b) agrandissement de la zone repérée par le rectangle rouge de la Figure IV-4.(a). (c) Spectres EDS des phases 1 et 2 indiquées sur la Figure IV-4.(b).

La microstructure de cette strate se caractérise par la présence d'une matrice (en gris foncé) dans laquelle sont dispersées des particules sphériques multiphasées comprenant principalement du molybdène et du calcium pour la phase 1 et du phosphore et du calcium pour la phase 2. L'analyse par DRX sur un échantillon de cette strate a permis de déterminer la nature d'une seule des phases présentes observées par microscopie électronique. Cette phase est celle enrichie en molybdène et en calcium et correspond, d'après le diffractogramme reporté en Figure IV-5, à du molybdate de calcium sous forme de powellite CaMoO_4 . Ces phases résultent d'un processus de séparation de phase/cristallisation qui a fait l'objet de plusieurs études au laboratoire [7, 8]. Comme indiqué en préambule de ce chapitre, l'étude de cette strate a fait l'objet d'un article publié dans la revue *Journal of Nuclear Materials* et présenté dans la troisième partie, dans lequel une description plus détaillée de la microstructure est réalisée [1].

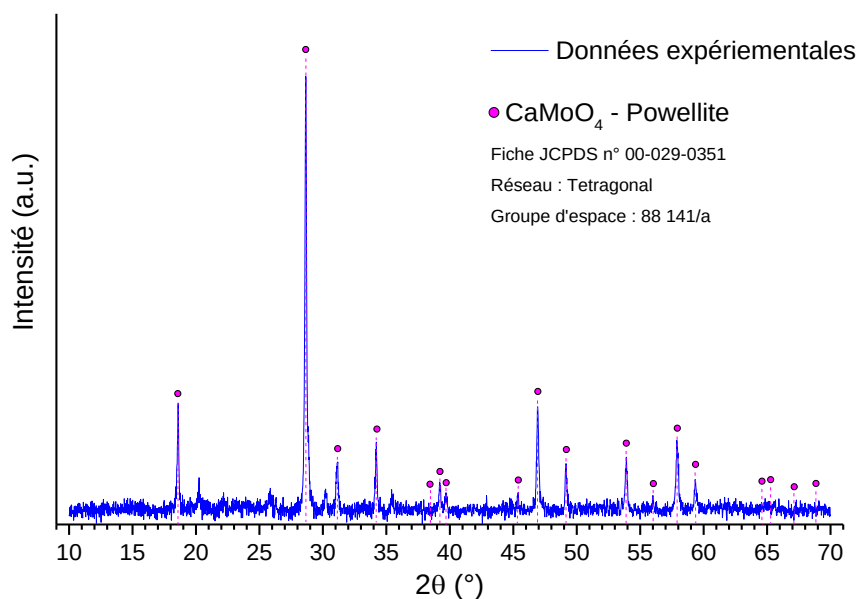


Figure IV-5. Diffractogramme obtenu sur un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin.

Cette première partie a permis de présenter la microstructure des trois strates constitutives de reliquats obtenus au terme de l'élaboration en creuset froid de deux verres verre de conditionnement de PF et vitrocristallin. Bien que ces deux verres soient différents en termes de compositions, leur reliquat se compose d'une superposition de deux strates représentant l'autocreuset sur lequel s'ajoute une troisième strate correspondant au verre restant à l'issue de la dernière coulée en conteneur. Dans les deux cas, la première strate en contact avec les parois refroidies du procédé correspond à la fritte de verre utilisée pour le démarrage de la chauffe.. La deuxième strate se caractérise par un empilement d'hétérogénéités formées dans la zone où un fort gradient thermique est présent. La nature et la composition de ces hétérogénéités dépend alors de la fritte de verre et du calcinât utilisés pour l'élaboration du verre. La troisième et dernière strate s'apparente au verre n'ayant pas eu la possibilité d'être évacué du four lors de la dernière coulée en conteneur. Sa composition et sa microstructure dépendent également de la fritte de verre et du calcinât relatifs au verre étudié. Pour le verre verre de conditionnement de PF, cette strate est composée d'une matrice vitreuse dans laquelle sont répartis de façon homogène des particules insolubles de platinoïdes sous forme de billes de palladium-tellure Pd-Te et d'aiguilles d'oxyde de ruthénium RuO_2 . Dans le cas du verre vitrocristallin, cette troisième strate montre la présence de billes sphériques multiphasées réparties dans une matrice vitreuse homogène. Ces billes sphériques sont le résultat d'un phénomène de séparation de phase survenu au cours du refroidissement du verre et sont composées d'une première phase riche en molybdène et en calcium et d'une seconde phase riche en phosphore et en calcium. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les résultats acquis par spectroscopie d'impédance électrique sur l'ensemble des strates de ces deux verres et essayer de faire un lien entre les microstructures obtenues et les propriétés électriques. Dans la prochaine partie nous présentons le comportement de la conductivité électrique σ_{dc} déterminée à l'état solide pour chacune des strates de reliquat, la deuxième strate étant difficile à mesurer à l'état liquide du fait de la complexité de son extraction en quantité suffisante.

IV.2. Etude de la conductivité électrique statique σ_{dc} des strates de reliquats de verres complexes

Dans cette partie, une étude des propriétés électriques est réalisée en fonction de la fréquence et de la température pour chacune des strates de reliquats des deux verres complexes verre de conditionnement de PF et vitrocristallin. Les résultats obtenus sont présentés au travers de deux sous parties associées à chacun des verres complexes et sont mis en relation avec l'étude microstructurale réalisée dans la partie précédente.

IV.2.i. Conductivité statique d'un reliquat de verre de conditionnement de PF

Le comportement électrique des strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF est d'abord présenté au travers de diagrammes de Nyquist permettant d'observer le comportement de l'impédance complexe en fréquence, puis grâce à des diagrammes d'Arrhenius afin de visualiser l'évolution de la conductivité électrique statique en fonction de la température. Sur la Figure IV-6, l'évolution de l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle ($-Z'' = f(Z')$) est tracée pour chacune des trois strates à différentes températures.

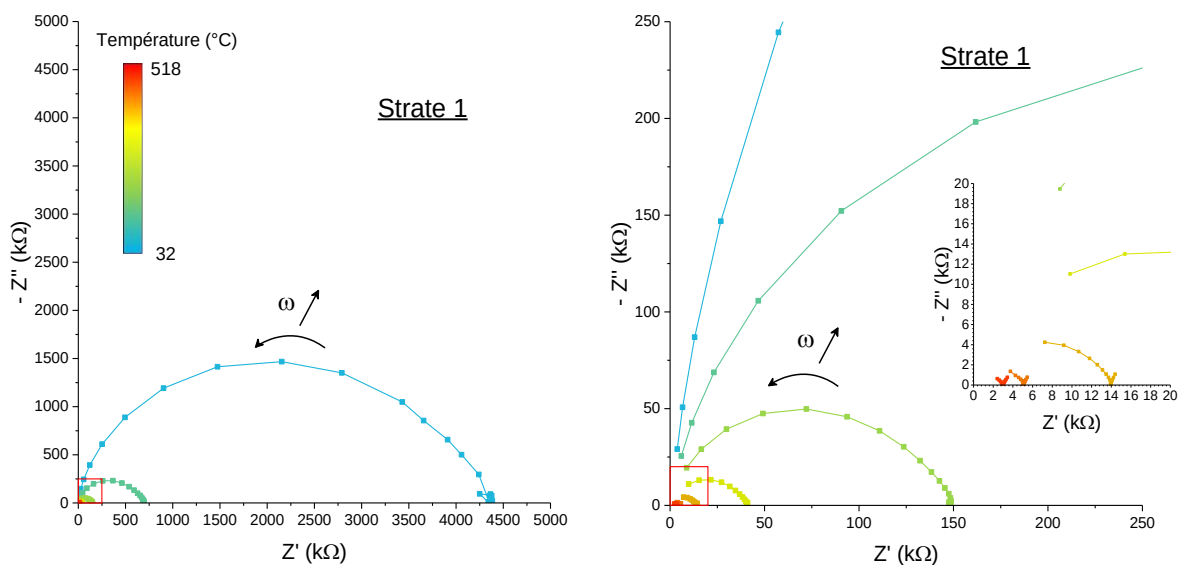
Les diagrammes correspondant à la strate 1 relative à la fritte de verre de démarrage en contact avec les parois du creuset représentent uniquement des arcs de cercle dont le centre se situe en-dessous de l'axe des abscisses. Ce comportement est associé d'une part à un transport de charges ioniques et d'autre part à une relaxation des ions de type non-Debye correspondant, d'un point de vue physique, à la distribution de temps de relaxation [9, 10]. Ce comportement peut alors être modélisé par l'association en parallèle d'une résistance et d'un élément à phase constante : CPE (« Constant Phase Element ») : $R//CPE$ [11-16].

Par ailleurs, avec l'augmentation de la température, le diamètre des arcs de cercles diminue et se décale vers les faibles valeurs des parties réelles de l'impédance complexe. Cette observation suggère que le transport des ions est un phénomène thermiquement activé [11, 17, 18]. Aux plus hautes températures, un second signal à basse fréquence apparaît sur les diagrammes d'impédance (voir le diagramme en insert) sous la forme d'une droite inclinée. Dans le cas d'électrolytes et de solides ioniques, ce phénomène est fréquemment attribué à des polarisations interfaciales et plus précisément à l'accumulation de charge aux interfaces entre l'échantillon et les électrodes de mesures connue sous le nom de polarisation d'électrodes [14, 15, 19-21]. Cette polarisation d'électrode pourrait donc avoir lieu au sein de notre échantillon et expliquer l'obtention de ce signal aux basses fréquences. Dans cette gamme de fréquences, le champ électrique varie lentement laissant aux porteurs de charges le temps de s'orienter et de contribuer pleinement à la polarisation, cette orientation étant d'autant plus rapide que la température est élevée [22-24]. D'après la composition chimique de la fritte de verre de démarrage, la conduction ionique obtenue est principalement assurée par les ions sodium Na^+ présents en plus grande proportion et de façon moindre par les ions lithium Li^+ et calcium Ca^{2+} , les cations alcalino-terreux étant nettement moins mobiles que les cations alcalins.

En s'intéressant à la réponse électrique de la deuxième strate, il est possible d'observer que deux arcs de cercle sont obtenus. Les arcs de cercles aux plus hautes fréquences, vers les Z' faibles, correspondent, comme pour la strate 1, à la réponse de l'échantillon et sont synonymes d'un phénomène de conduction ionique thermiquement activé associé à une relaxation des ions de type non-Debye du fait de la position du centre du cercle en dessous de l'axe des abscisses. Comme cela a été expliqué pour l'échantillon précédent, les seconds arcs de cercle visibles aux basses fréquences, situés donc vers les hautes valeurs de Z' , peuvent être associés à la polarisation d'électrode. Par ailleurs, il a été évoqué au cours du CHAPITRE II (§ II.3.ii.b)) qu'il était possible d'observer ce genre de signal dans le cas de matériaux hétérogènes pour lesquels le second arc de cercle à basses fréquences est attribué à l'accumulation de charges aux joints de grains entraînant également une

polarisation interfaciale selon le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars [25, 26]. Pour rappel, l'étude microstructurale de l'échantillon de cette deuxième strate a mis en évidence la présence de phases cristallisées qui pourraient donc entraîner des phénomènes similaires aux interfaces entre les cristaux observés et la matrice vitreuse. Cependant, à partir des diagrammes d'impédances seuls, il est difficile d'attribuer ces signaux à basse fréquence à l'un ou l'autre des phénomènes et des mesures complémentaires n'ayant pas pu être réalisées dans le cadre de cette étude seraient nécessaires.

L'échantillon prélevé au niveau de la troisième strate d'un reliquat de verre de conditionnement de PF montre un tout autre comportement électrique. Les diagrammes d'impédance obtenus sur cet échantillon ne se présentent pas sous la forme d'arcs de cercle mais sous forme de droites verticales relatives à des phénomènes inductifs ($Z'' > 0$). Les résistances associées à ces phénomènes sont faibles (une centaine d'ohms) comparées aux valeurs obtenues pour les deux autres strates (plusieurs kilo ohms). Ce type de comportement a déjà été observé par A. Grandjean *et al.* [27, 28] dans des échantillons de verres comprenant des particules de RuO_2 et a été attribué à un phénomène de conduction électronique. Nous proposons donc d'appliquer le même raisonnement à cet échantillon car, comme nous l'avons présenté au travers des observations microscopiques, la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF est composée de particules de platinoïdes dispersées dans une matrice vitreuse homogène. Par ailleurs, l'effet de la température est également observable sur ces diagrammes mais reste beaucoup moins prononcé que sur les autres strates ; en effet la conduction électronique est un phénomène indépendant ou quasi-indépendant de la température. Il est cependant possible de noter qu'aux plus hautes températures, les diagrammes d'impédance sont légèrement différents et semblent présenter un début d'arc de cercle qui pourrait être associé à une contribution des porteurs de charges ioniques. Les ions concernés possèderaient alors suffisamment d'énergie pour se mouvoir et participer à la conduction électrique.



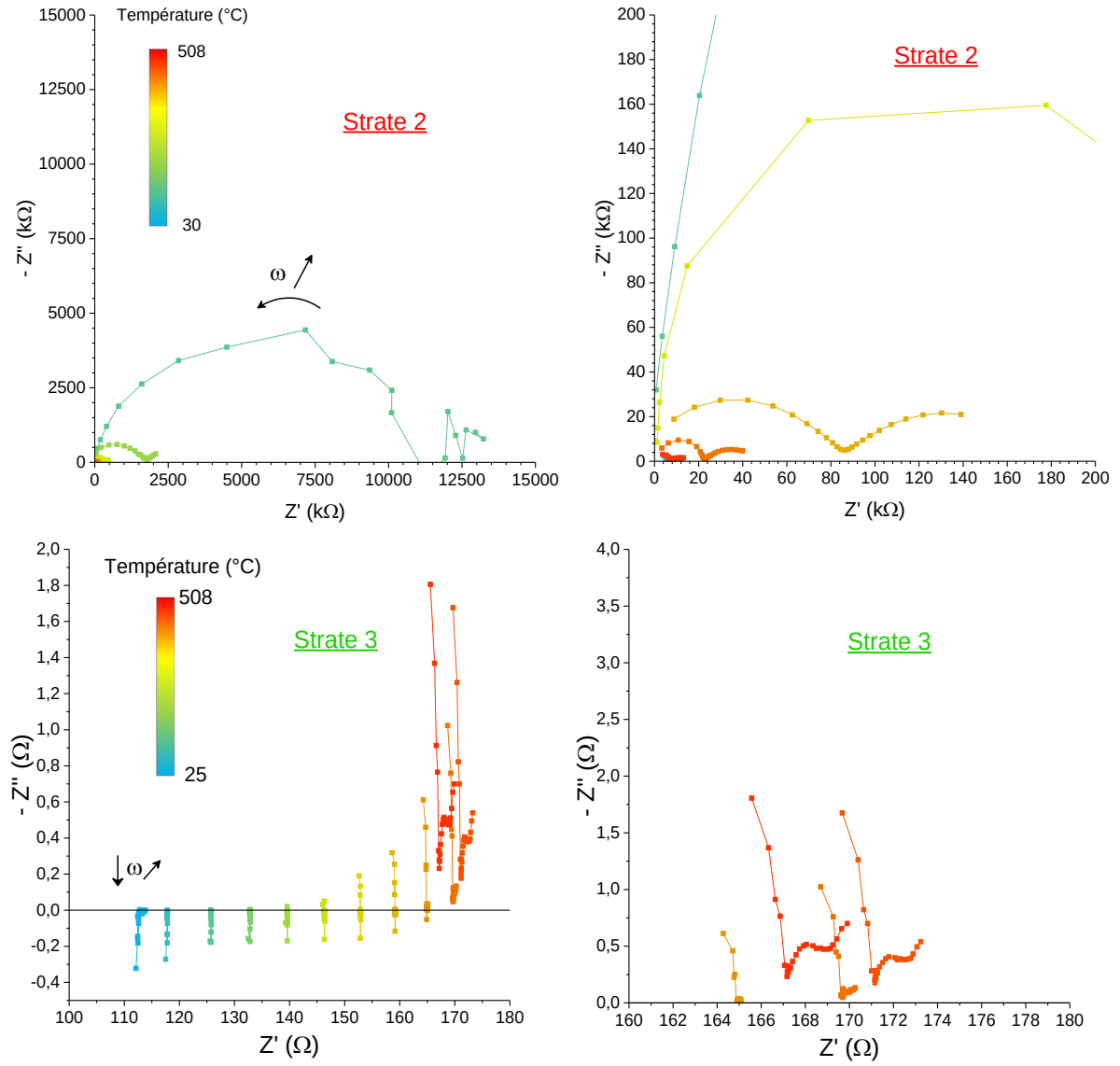


Figure IV-6. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des échantillons prélevés au niveau des trois strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF

A partir des diagrammes d'impédance présentés pour les trois strates, la conductivité électrique statique notée σ_{dc} a pu être déterminée. Comme détaillé dans le CHAPITRE III (§ III.2.i.b)), elle est calculée grâce à la résistance R_{dc} correspondant à la valeur de la partie réelle de l'impédance complexe Z' lorsque la partie imaginaire Z'' est nulle, c'est-à-dire à l'endroit où l'arc de cercle coupe l'axe des abscisses, et grâce au facteur géométrique de l'échantillon. L'évolution de la conductivité électrique statique des trois échantillons relatifs aux strates de reliquat est représentée sur la Figure IV-7 suivante dans un diagramme d'Arrhenius.

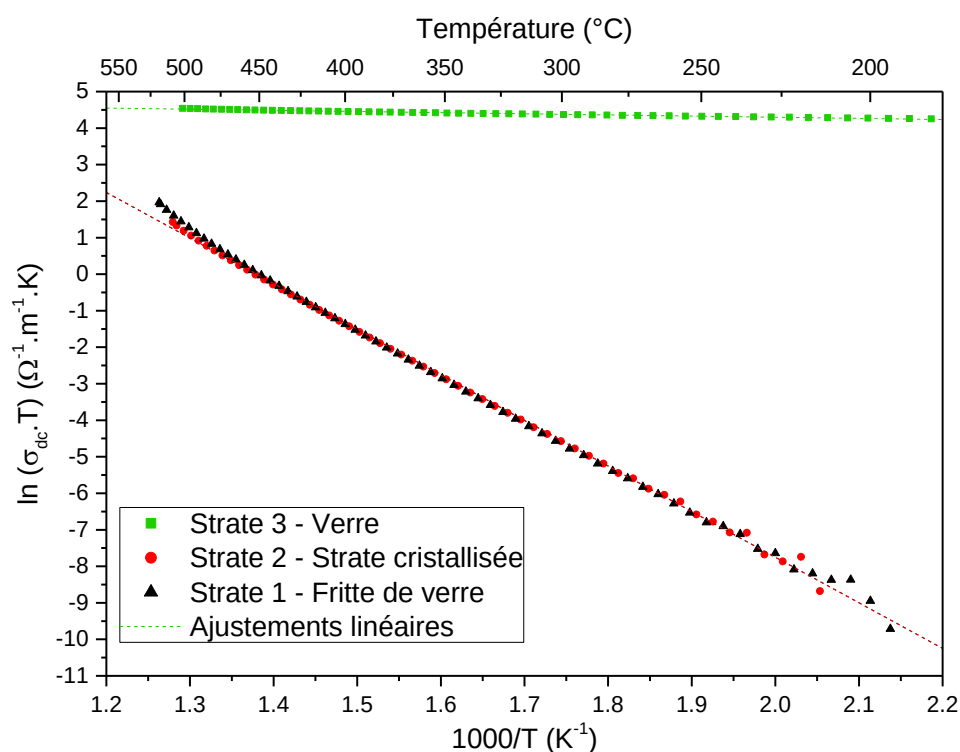


Figure IV-7. Evolution de la conductivité électrique statique σ_{dc} en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius pour les trois strates d'un reliquat de verre complexe verre de conditionnement de PF. Les droites en pointillés représentent les ajustements linéaires des données expérimentales.

Les courbes obtenues viennent confirmer les observations réalisées à partir des diagrammes d'impédances. Les strates 1 et 2, correspondant respectivement à la fritte de verre de démarrage et à la zone propice à la formation de phases cristallisées, présentent une évolution linéaire du produit de la conductivité électrique par la température ($\sigma_{dc} \cdot T$) en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) dans un diagramme d'Arrhenius. Cette évolution est généralement obtenue dans le cas des matériaux conducteurs ioniques (II.3.i.a)) et illustre bien le fait que ce phénomène de conduction est un processus thermiquement activé. A partir de l'équation II-77 présentée au CHAPITRE II, l'énergie d'activation du processus de conduction ionique peut être déterminée à partir de la pente de la droite obtenue. Les énergies d'activation sont reportées dans le Tableau IV-1 suivant :

Tableau IV-1. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité électrique calculée à partir des ajustements linéaires des données de la Figure IV-7 pour chacune des trois strates de reliquat.

Echantillon	$E_{a\sigma}$ (eV)
Strate 1 – Fritte de verre	1,08
Strate 2 – Strate cristallisée	1,08
Strate 3 – Verre	0,03

Les valeurs de ce tableau montrent que l'énergie d'activation des strates 1 et 2 est identique et égale à 1,08 eV bien qu'un léger écart soit visible sur les courbes expérimentales. Pour rappel, les ajustements sont réalisés sur la partie strictement linéaire ce qui permet d'expliquer l'obtention d'une valeur identique pour ces deux premières strates. Cette observation permet de dire que la conduction ionique au sein de ces deux échantillons (et donc des deux strates étudiées) est majoritairement due aux déplacements des mêmes entités (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+}). D'autre part, la valeur d'énergie d'activation obtenue pour ces deux strates est proche des valeurs généralement obtenues

pour des verres d'oxydes conducteurs ioniques de compositions proches. A titre d'exemples, K. El-Egili [12] a déterminé une énergie d'activation égale à 1,088 eV ($\pm 0,03$ eV) associée à la conductivité électrique d'un verre borosilicate de sodium de composition $10,5\text{Na}_2\text{O}-44,0\text{B}_2\text{O}_3-45,0\text{SiO}_2-0,5\text{CuO}$ (% molaire) et J. Hrudananda *et al.* ont obtenu des énergies d'activation de 0,96 eV sur des verres borosilicatés simulants nucléaires [29]. En considérant que les compositions des échantillons provenant des strates 1 et 2 sont proches, les cristaux présents dans la strate 2 et décrits dans la partie précédente n'ont alors pas d'impact sur la conductivité statique σ_{dc} . Cette observation pourrait être liée à la nature des cristaux présents (i.e. leur composition chimique) ou à leur faible teneur volumique (calculée entre 2 et 3 % vol. par O. Delattre [2]).

L'allure de la courbe de conductivité électrique de la strate 3 et l'énergie d'activation qui lui est associée, dont la valeur est égale à 0,03 eV, permettent de confirmer que le mécanisme à l'origine de la conduction électrique est indépendant de la température. Des valeurs similaires d'énergies d'activation ont déjà été obtenues sur des matériaux composites verres-particules métalliques et attribuées à un phénomène de conduction électronique [27, 30]. Ces résultats permettent ainsi de confirmer les interprétations réalisées précédemment à partir des diagrammes d'impédance quant à l'effet provoqué par la présence de particules de platinoïdes (aiguilles de RuO_2 et billes de Pd-Te) sur la conductivité électrique.

IV.2.ii. Conductivité statique d'un reliquat de verre vitrocristallin

De la même façon que pour le verre de conditionnement de PF, nous détaillons ici les résultats obtenus par impédancemétrie complexe des échantillons prélevés au niveau des strates d'un reliquat de verre vitrocristallin.

Dans un premier temps, les diagrammes de Nyquist obtenus sur les échantillons de chacune des trois strates sont présentés en Figure IV-8. D'après ces diagrammes, il apparaît que quelle que soit la strate étudiée, les données représentent des arcs de cercles suggérant qu'un phénomène de conduction ionique est présent. Avec l'augmentation de la température, il est également possible d'observer une diminution du rayon de ces arcs de cercles synonyme d'un phénomène thermiquement activé. Cette conduction ionique est assurée par les cations présents dans la composition des différentes strates, majoritairement les ions Na^+ puis dans une moindre importance les cations Li^+ et Ca^{2+} . De plus, le centre des cercles auxquels appartiennent ces arcs se trouvent en dessous de l'axe des abscisses. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette observation témoigne d'un phénomène de relaxation des ions de type non-Debye.

Par ailleurs, les arcs de cercles correspondant aux données acquises sur l'échantillon de la strate cristallisée (strate 2) sont plus « aplatis » que ceux des deux autres strates c'est-à-dire que le centre des cercles est encore plus éloigné de l'axe des abscisses. L'éloignement du centre des cercles par rapport à l'axe des abscisses signifie que l'on s'écarte de la relaxation de Debye et que la distribution des temps de relaxation est plus importante. Ce phénomène pourrait être associé à la distribution des différents sites des porteurs de charges dans les phases cristallisées présentes au sein de l'échantillon mesuré.

Toujours au sujet des diagrammes obtenus, il n'apparaît pas de seconds arcs de cercle pour les échantillons des différentes strates mais un signal aux basses fréquences est toutefois visible correspondant à une droite inclinée. Comme expliqué dans le cas du verre de conditionnement de PF, ce second signal correspond à des phénomènes de polarisations interfaciales. Dans le cas de l'échantillon de la strate 1 du verre vitrocristallin, ces phénomènes peuvent être attribués à une accumulation de charges électriques à l'interface entre l'échantillon et les électrodes de mesures donc à une polarisation d'électrode. Pour les échantillons des deux autres strates, dont l'étude microstructurale a mis en évidence la présence de phases cristallisées, ces phénomènes pourraient être la conséquence de phénomènes de polarisations aux interfaces entre la matrice et les différentes phases cristallisées.

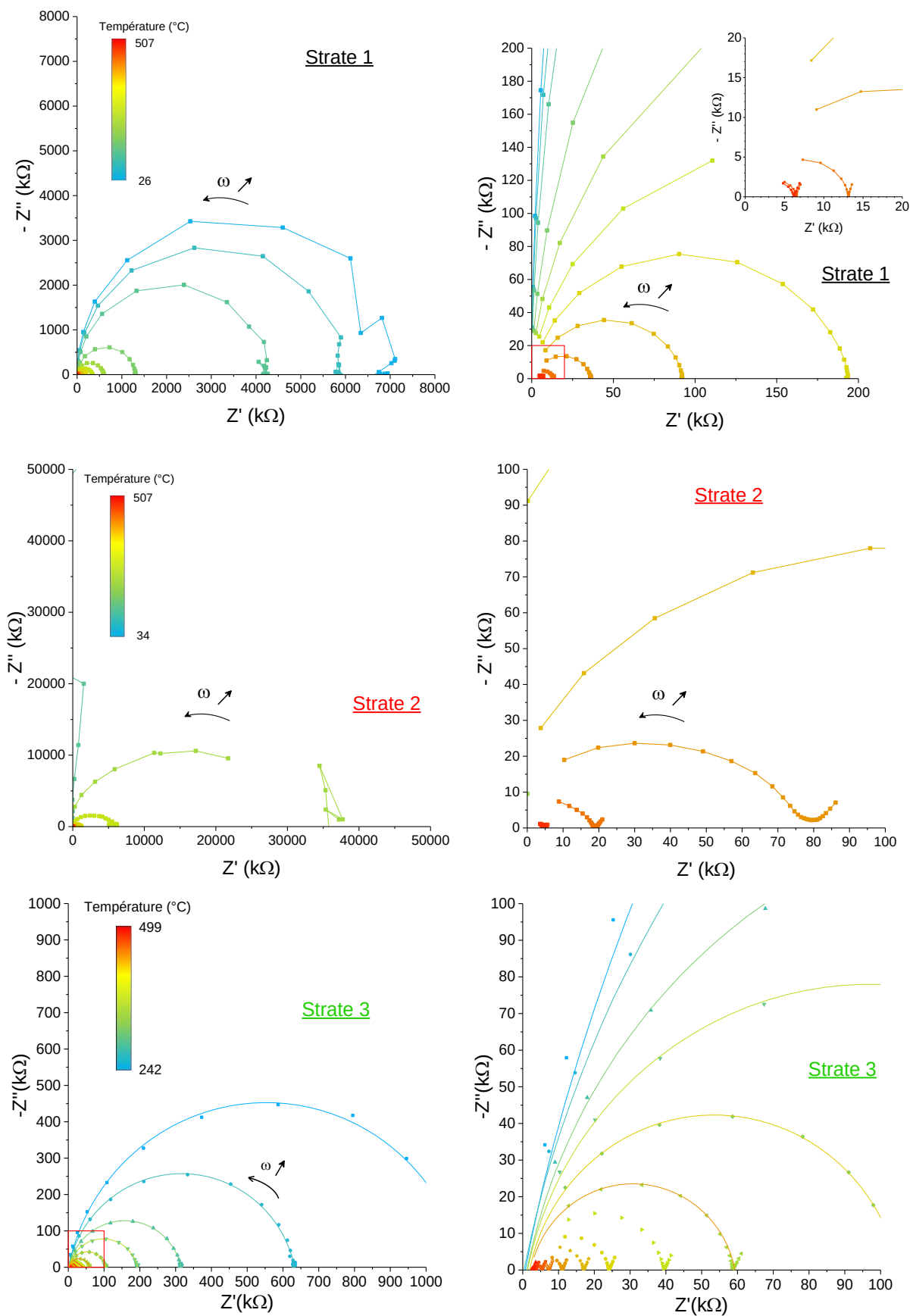


Figure IV-8. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des échantillons prélevés au niveau des trois strates d'un reliquat de verre vitrocristallin

A partir des diagrammes de Nyquist précédents, la conductivité électrique statique σ_{dc} a été calculée. Son évolution en fonction de l'inverse de la température est représentée en Figure IV-9

dans un diagramme d'Arrhenius pour chacune des strates. Les données relatives aux échantillons prélevés au niveau des strates 1 et 3 montrent une évolution linéaire avec l'inverse de la température venant confirmer la contribution des ions dans la conductivité électrique. L'échantillon issu de la strate cristallisée (strate 2), montre en revanche une évolution linéaire suivant deux pentes différentes avec un changement situé légèrement au -dessus de 400 °C.

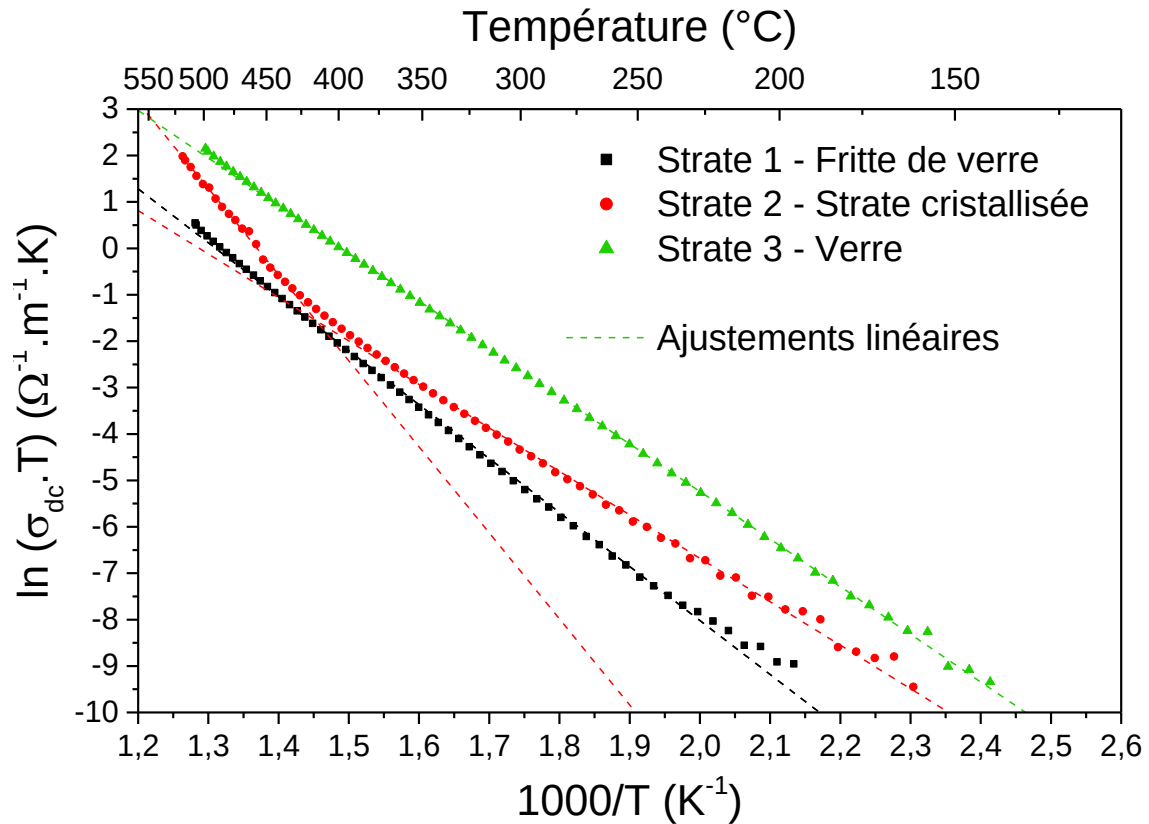


Figure IV-9. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius pour les trois strates d'un reliquat de verre complexe vitrocristallin. Les droites en pointillés représentent les ajustements linéaires des données expérimentales.

Les énergies d'activation pour chacune des strates ont été déterminées à partir des ajustements linéaires des données expérimentales et sont reportées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité électrique calculée à partir des ajustements linéaires des données de la Figure IV-9 pour chacune des trois strates de reliquat.

Echantillon	$E_{a\sigma}$ (eV)
Strate 1 – Fritte de verre	0,99
Strate 2 – Strate cristallisée	0,82 - 1,59
Strate 3 – Verre	0,83

Bien que les énergies d'activation des trois strates soient inférieures aux valeurs obtenues sur le verre de conditionnement de PF, elles restent tout de même en accord avec des données de la littérature dans le cas de conducteur ionique [31-35]. Les valeurs légèrement inférieures obtenues pour les strates de reliquat de verre vitrocristallin peuvent s'expliquer par le fait que ce verre est plus riche en oxydes alcalins apportant les ions Na^+ et Li^+ et alcalino-terreux apportant Ca^{2+} et nécessite moins d'énergie pour la conduction. En effet, des études menées par A. Grandjean *et al.* sur des verres sodoborosilicates ont montré que l'énergie d'activation de la conductivité électrique

diminue avec l'ajout de l'oxyde alcalin Na_2O [20]. La plus faible valeur d'énergie d'activation pour les strates 2 et 3 du verre vitrocristallin peut aussi s'expliquer par la présence des phases cristallisées incorporant des éléments de la matrice vitreuse. De façon simultanée, la teneur relative en sodium dans la matrice aurait alors tendance à augmenter par rapport à celle des autres éléments ce qui impliquerait une diminution d'énergie d'activation des strates 2 et 3 par rapport à l'échantillon de la strate 1. Concernant le changement de pente observé et associé à une augmentation de l'énergie d'activation au-delà de 400 °C pour les données relatives à l'échantillon de la strate 2, il n'a pas été trouvé d'explication précise à cette évolution et seules des études sur des verres de vanadate réalisées par Punia *et al.* [36-38] montrant le même phénomène ont été trouvées dans la littérature. Cependant, le type de conduction associé à leurs échantillons est différent du comportement ionique de notre étude et les températures auxquelles survient le changement de pente sont inférieures à celle relevée dans notre cas. Il est donc difficile d'expliquer nos résultats à l'aide des interprétations réalisées par ces auteurs.

Toutefois des hypothèses peuvent être avancées pour essayer de comprendre ce comportement particulier obtenu uniquement dans cet échantillon :

- La microstructure de cet échantillon décrite précédemment au paragraphe (IV.1.ii.b)) a mis en évidence la présence de cristallisations beaucoup plus nombreuses que celles des autres échantillons cristallisés. Contrairement à ce qui a été avancé pour l'échantillon de la strate 2 du reliquat de verre de conditionnement de PF, les nombreuses hétérogénéités observées ici pourraient avoir une influence sur la conductivité électrique statique de l'échantillon.
- Par ailleurs, une modification microstructurale dans cette strate cristallisée ou une faible température de transition vitreuse autour de 400 °C pourraient également entraîner une perturbation des chemins de conduction et expliquer la présence des deux pentes.
- Enfin, une erreur lors de la mesure n'est pas à exclure

Afin d'apporter des éléments de réponses à ces hypothèses, il serait nécessaire de caractériser d'autres échantillons provenant de cette même strate afin de vérifier la présence et la reproductibilité de ce changement de pente.

IV.3. Etude des propriétés diélectriques des strates de reliquats de verres complexes

Nous avons vu au CHAPITRE II que les reliquats de verres élaborés en creuset froid servaient non seulement à protéger les parois du creuset contre les effets potentiellement corrosifs du bain de verre en fusion mais qu'ils jouaient également le rôle d'isolant électrique vis-à-vis des courants électromagnétiques. Il est donc important de s'intéresser aux propriétés diélectriques des autocreusets de verres nucléaires. Cette étude pouvant s'avérer difficile, du fait de la complexité des compositions et microstructures des verres nucléaires étudiés d'une part, et de la multiplicité des grandeurs diélectriques exploitables d'autre part, nous avons décidé de cibler cette partie sur deux questions importantes pour le procédé :

- 1) Nous tenterons d'apporter des éléments de réponse quant à la capacité d'isolation des différentes strates de reliquat.
- 2) Dans l'introduction, nous avons aussi souligné qu'aujourd'hui, dans les simulations thermohydrauliques du creuset froid, seule la conductivité statique est considérée dans les calculs de puissance dissipée dans la sole. C'est pourquoi, nous tenterons aussi d'analyser la pertinence de négliger ces effets diélectriques dans les simulations.

L'étude réalisée ici ne porte que sur les données obtenues à l'état solide (en dessous de T_g). Afin de comprendre la démarche adoptée dans cette partie, il est important de rappeler l'expression de la relation de Maxwell-Ampère et des variables qu'elle fait intervenir :

$$\overrightarrow{rot\mathbf{B}} = \sigma^* \mu_0 \vec{E} \quad (IV-1)$$

avec :

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (IV-2)$$

où :

$$\begin{cases} \sigma' = \sigma_{dc} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \\ \text{et} \\ \sigma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' \end{cases} \quad (IV-3)$$

A partir de ces expressions, il est possible d'établir les conditions pour lesquels les deux questions posées précédemment pourront être vérifiées.

- 1) Concernant la capacité d'isolation des différentes strates, celle-ci est principalement étudiée grâce à la tangente de l'angle de pertes ($\tan \delta$) déjà introduite dans le CHAPITRE II. Un matériau isolant se caractérise par une valeur de $\tan \delta$ faible et généralement < 1 . Pour rappel, nous considérons dans le cadre de cette étude les pertes totales c'est-à-dire les pertes diélectriques ainsi que les pertes ohmiques. La prise en compte de ces dernières entraîne inévitablement une contribution supplémentaire dans le calcul de $\tan \delta$.
- 2) Afin de vérifier la pertinence de négliger les effets diélectriques dans les simulations du procédé devant les effets ohmiques, il faut comparer les composantes de la partie réelle de la conductivité électrique à savoir la conductivité statique σ_{dc} et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ε'' la première devant être supérieure à la seconde.

Ces conditions se traduisent mathématiquement par les relations suivantes :

$$\begin{cases} 1) \tan \delta < 1 \\ 2) \sigma_{dc} \gg \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \tan \delta = \frac{\sigma'}{\sigma''} = \frac{\sigma_{dc} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'} < 1 \\ \sigma' \approx \sigma_{dc} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \text{ ou } \frac{\sigma'}{\sigma_{dc}} \approx \frac{\sigma_{dc} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''}{\sigma_{dc}} \rightarrow 1 \end{cases} \quad (IV-4)$$

La vérification de ces relations au travers de cette démarche a été appliquée sur l'ensemble des strates de reliquat des deux verres verre de conditionnement de PF et vitrocristallin cependant, elle ne permet pas forcément d'identifier les causes de ces observations ni les phénomènes mis en jeu. Afin d'approfondir le raisonnement, une seconde démarche plus poussée a été adoptée et appliquée sur la strate 3 du reliquat de verre vitrocristallin et présentée à la fin de cette partie. Cette seconde démarche fait appel, comme nous le verrons au travers de l'article scientifique publié dans la revue *Journal of Nuclear Materials*, à d'autres représentations des propriétés électriques et diélectriques et permet de comprendre plus précisément les mouvements des charges au sein de l'échantillon en fonction à la fois de la fréquence et de la température.

IV.3.i. Etude des strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF

IV.3.i.a) Strate 1

La première inégalité de l'équation (IV-4) fait intervenir la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$. Son évolution en fonction de la température pour l'échantillon prélevé au niveau de la strate 1 est représentée sur la Figure IV-10. Dans la gamme de températures et de fréquences étudiées, l'évolution de $\tan \delta$ fait apparaître un pic de pertes pour les fréquences de 100 Hz et 1 kHz. Ce pic semble être également présent pour les autres fréquences plus importantes mais apparaît sûrement à des températures plus élevées. Avant ce pic (à des températures inférieures), les valeurs obtenues pour cet angle de pertes sont plus importantes aux basses fréquences pour une

même température et sont en accord avec d'autres résultats obtenus notamment par Sheoran *et al.* sur des verres de borates [16, 22]. Les auteurs ont attribué cette différence aux déplacements des ions dans le matériau ou aux pertes par conduction et ajoutent que les échantillons plus conducteurs présentent des pertes plus importantes. Ces interprétations pourraient expliquer l'allure des courbes obtenues pour notre échantillon ainsi que leur évolution d'autant plus que le calcul de $\tan \delta$ fait intervenir, pour rappel, la conductivité électrique statique. Bien que la tangente de l'angle de pertes augmente légèrement avec la température, les valeurs atteintes, notamment dans la gamme où se situe la fréquence du procédé autour de 300 kHz (entre 100 kHz et 1 MHz), permettent de vérifier la première inégalité pour des températures situées en-deçà de 650 K et d'affirmer que l'échantillon prélevé au niveau de la strate 1 présente de bonnes propriétés isolantes dans les conditions de fonctionnement du procédé, la strate 1 se situant à des températures relativement faible du fait qu'elle soit en contact direct avec les parois refroidies.

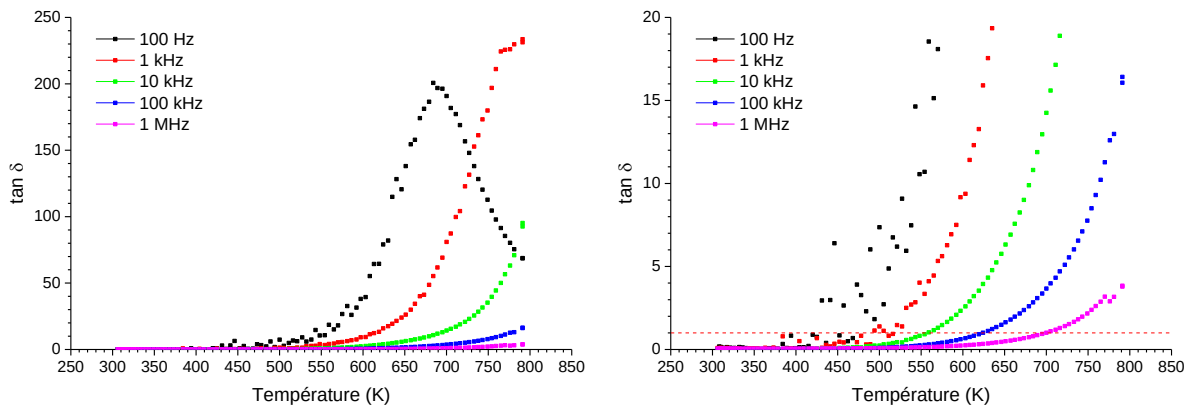


Figure IV-10. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillé indique la valeur correspondant à $\tan \delta = 1$.

La seconde inégalité de l'équation (IV - 4) permet de vérifier que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe ϵ'' est négligeable devant la conductivité électrique statique. Cela revient à ce que le rapport de la partie réelle de la conductivité complexe σ' sur la conductivité statique σ_{dc} tende vers 1. L'évolution de ce rapport en fonction de la fréquence pour l'échantillon prélevée dans la strate 1 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF est représentée en Figure IV-11-(a) et Figure IV-11-(b) avec l'axe vertical exprimé respectivement en échelle linéaire et logarithmique. A partir de ces figures, il est possible de remarquer que le rapport σ'/σ_{dc} augmente avec la fréquence et que cette augmentation est plus marquée aux basses températures. Cette augmentation est due à l'augmentation de la conductivité électrique avec la fréquence beaucoup plus marquée dans le cas des basses températures comme en témoigne les données du graphique de la Figure IV-11-(c). Sur ce graphique, on constate que la dépendance en fréquence de la partie réelle de la conductivité électrique peut être décomposée en deux zones distinctes. La première zone, située à basse fréquence, montre une évolution quasi indépendante de la conductivité dont la valeur correspond à la conductivité électrique statique σ_{dc} . La seconde zone, située à plus haute fréquence, illustre le comportement dispersif de la conductivité électrique associé aux phénomènes de relaxations. La fréquence de transition entre ces deux régions est appelée fréquence de coupure et est généralement notée f_c . Cette fréquence est déplacée vers les hautes valeurs lorsque la température augmente. Cette évolution est typique d'un comportement ionique déjà observé pour différents solides et venant confirmer les résultats présentés précédemment [1, 38-43]. D'après ce graphique et l'expression de la partie réelle de la conductivité électrique complexe (équation (IV - 3)), il apparaît que le second membre de cette expression devient alors négligeable devant la conductivité électrique statique σ_{dc} avec l'augmentation de la température. Cependant, la première condition de l'équation (IV - 4) ne peut être remplie que pour certaines gammes de fréquences et de températures. Par exemple, à la fréquence de fonctionnement du procédé située vers 300 kHz, cette condition est vérifiée pour des températures supérieures à 350 °C. En dessous de cette

température, il est possible que des effets capacitifs puissent être présents au sein de l'échantillon. Cependant, la prise en compte de ces effets dans les simulations est à confirmer en précisant l'amplitude de leur contribution notamment dans les calculs de puissance dissipée.

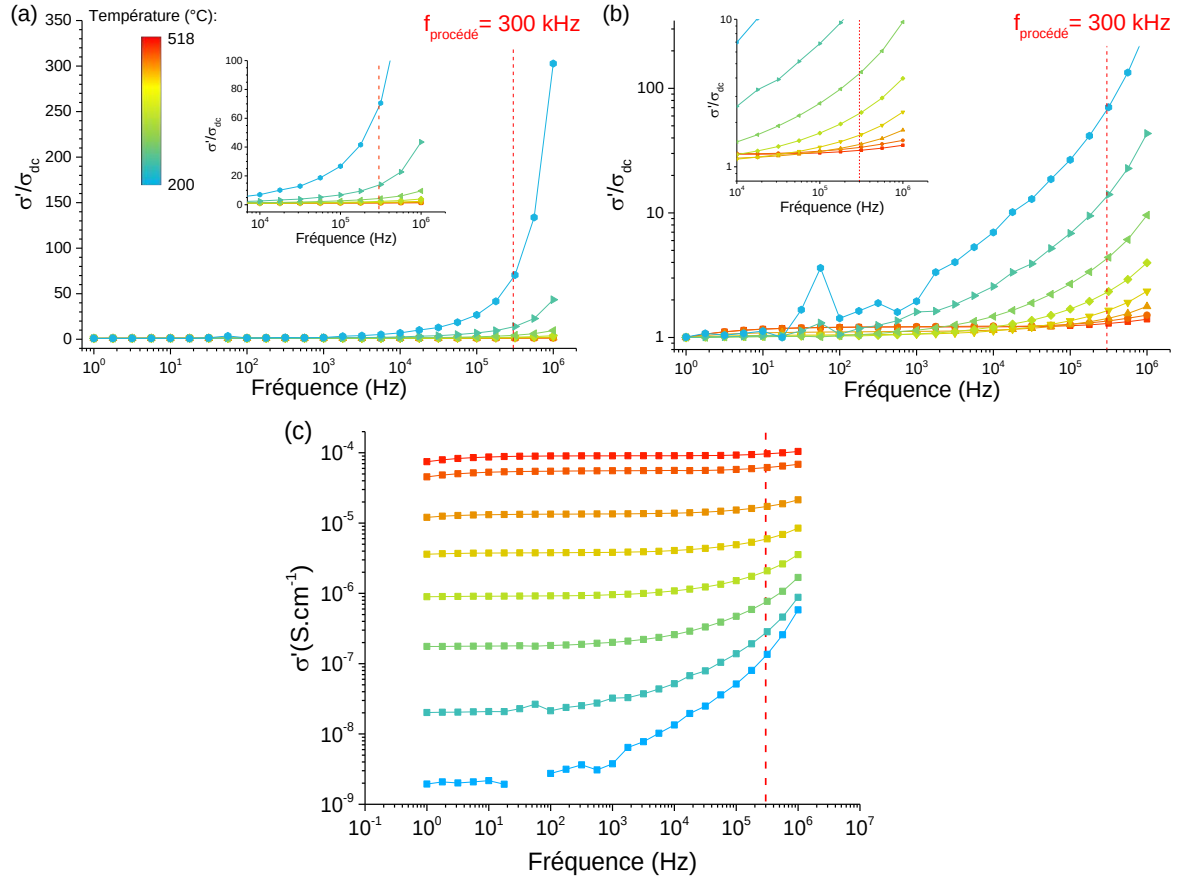


Figure IV-11. Evolution du rapport σ'/σ_{dc} en fonction de la fréquence d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF à différentes températures avec l'axe vertical en échelle linéaire en (a) et en échelle logarithmique en (b). Evolution de σ' (c) en fonction de la fréquence pour le même échantillon à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ces graphiques.

IV.3.i.b) Strate 2

Sur la Figure IV-12 est représentée l'évolution, en fonction de la température, de la tangente de l'angle de pertes totales de l'échantillon prélevé au niveau de la deuxième strate de reliquat d'un verre de conditionnement de PF pour différentes fréquences. La dépendance en température de $\tan \delta$ se présente sous la forme d'un pic asymétrique se décalant vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence du signal électrique. La valeur maximale du pic semble également augmenter avec l'augmentation de la température comme en témoigne les courbes obtenues pour les trois premières fréquences (100 Hz, 1 kHz et 10 kHz). Comme il a été précisé pour l'échantillon de la strate 1, ce type de dépendance est associé aux déplacements des ions ou aux pertes par conduction au sein de l'échantillon. Par ailleurs, les valeurs de $\tan \delta$ présentées ici pour l'échantillon de la strate 2 sont inférieures à celles obtenues pour l'échantillon provenant de la strate 1. Les valeurs de conductivité statique de ces deux échantillons étant similaires (voir Figure IV-7), la différence s'explique alors par des valeurs de permittivité différentes pouvant provenir de la présence d'hétérogénéités dans la strate 2 entraînant des phénomènes de polarisations interfaciales supplémentaires tels que ceux décrits par le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars [25, 26, 44]. Enfin, aux plus hautes fréquences (100 kHz et 1 MHz), il est possible d'observer que la tangente de l'angle de pertes totales reste inférieure à 1 sur une gamme de température pouvant atteindre entre 650 et 700 K. Dans ces gammes de températures et de fréquences, l'échantillon peut alors être considéré comme étant isolant.

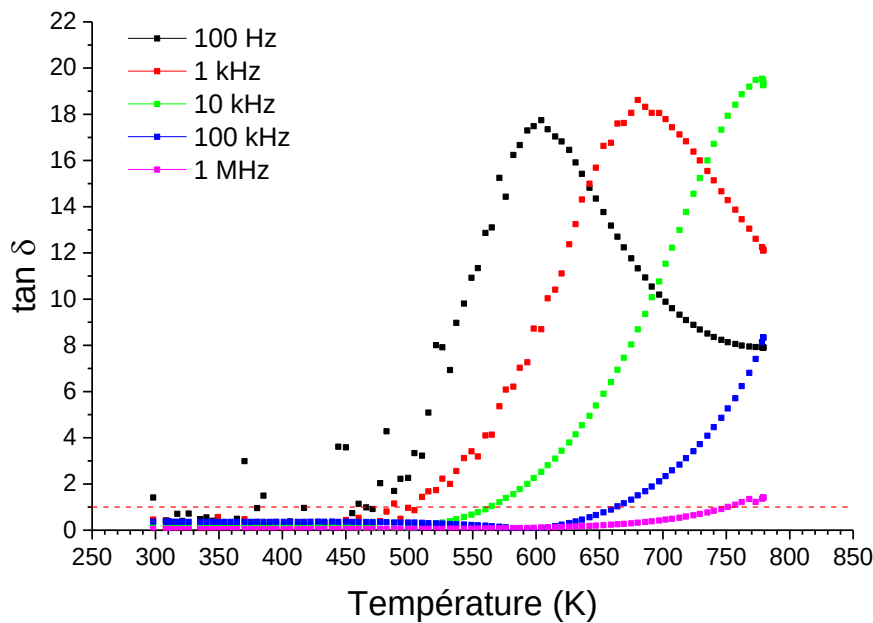


Figure IV-12. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillée indique la valeur pour $\tan \delta = 1$.

Pour cet échantillon de la strate 2 de reliquat du verre de conditionnement de PF, la seconde inégalité de l'équation (IV-4) est étudiée au travers des graphiques (a) et (b) de la Figure IV-13. Dans un premier temps, il est intéressant de remarquer l'allure particulière du graphique (a) montrant une évolution de la partie réelle de la conductivité électrique selon quatre régions distinctes d'autant plus visibles que la température est élevée. Ce type de comportement a déjà été observé par M. Dult *et al.* [45] dans des verres silicatés au bismuth incorporant du manganèse. Les auteurs ont attribué ce phénomène à l'augmentation de la teneur en manganèse dans leurs échantillons favorisant la formation d'hétérogénéités présentant une conductivité électrique différente de la matrice vitreuse. D'autres études, comme celle de M. Pant *et al.* ont également obtenu ce phénomène dans des verres au vanadium [46]. Par ailleurs, les diagrammes de Nyquist obtenus par M. Pant *et al.* sur leurs échantillons se présentent sous la forme de deux demi-cercles. A partir des explications issues de ces études, les hétérogénéités mises en évidence dans notre échantillon pourraient donc être à l'origine de cette évolution de σ' avec la fréquence ainsi que de la présence d'arcs de cercle aux basses fréquences sur les diagrammes d'impédance (Figure IV-6).

Concernant les valeurs prises par σ'/σ_{dc} , un éloignement de la valeur 1 est observé sur la Figure IV-13-(b) lorsque la fréquence augmente. Cet éloignement est par ailleurs beaucoup plus marqué pour les faibles températures et les hautes fréquences. D'autre part, les températures pour lesquelles les données sont présentées ici correspondent en partie à celles du gradient thermique retrouvé au niveau de la strate 2 évoqué précédemment. Il est alors possible que dans les gammes de températures présentées, des phénomènes capacitifs puissent se manifester et ce de façon plus importante lorsque l'on s'éloigne des parois refroidies et que l'on s'approche du bain de verre en fusion.

L'allure de cette courbe avec ses deux plateaux et ses deux régions dispersives peut toutefois rendre difficile les interprétations. Comme pour la strate 1, il serait intéressant dans de prochaines études d'approfondir ces résultats et de vérifier la présence des phénomènes capacitifs afin d'évaluer leur contribution dans la puissance dissipée.

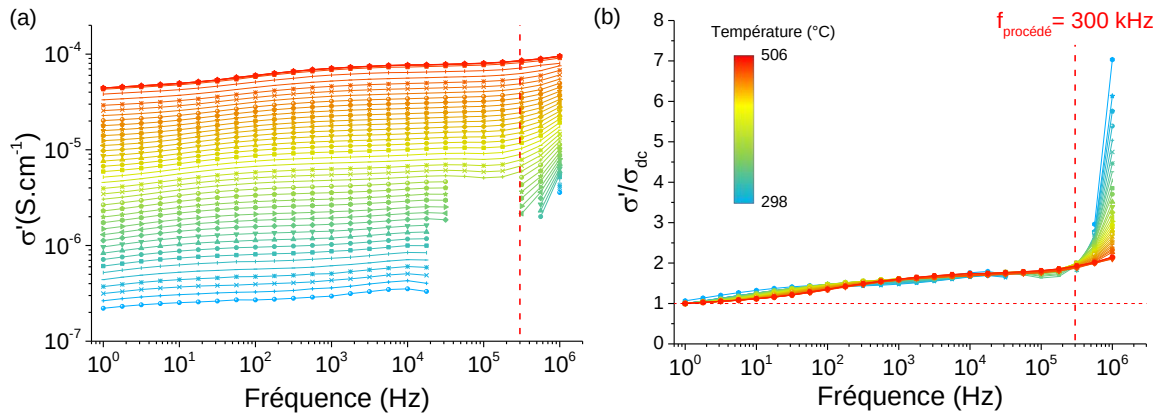


Figure IV-13. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique. (Remarque : Les données liées à des erreurs de mesures (valeurs de σ' négatives pour les plus basses températures par exemple) ont été volontairement supprimées de ces graphiques).

IV.3.i.c) Strate 3

Le graphique de la Figure IV-14 représente l'évolution de la tangente de l'angle de pertes totales de l'échantillon issu de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température et pour différentes fréquences. Du fait de la contribution électronique des particules de platinoïdes dans la conductivité statique (mise en évidence sur la Figure IV-7), la tangente de l'angle de pertes totales montre une dépendance en température assez bruitée mais toutefois différente des deux échantillons précédents avec des valeurs beaucoup plus importantes. Par ailleurs, les variations de $\tan \delta$ semblent dessiner un pic sur ces graphiques dont le maximum ne respecte pas non plus de logique particulière suivant la fréquence. Bien que des interprétations précises soient difficiles à avancer, les résultats obtenus pourraient s'expliquer par le modèle de Maxwell-Wagner complété par R. W. Sillars [44]. Dans cet article, R. W. Sillars explique les modifications des propriétés diélectriques observées dans le cas des matériaux composites. Plus précisément, il met en évidence le rôle joué par des particules conductrices dispersées dans une matrice isolante sur les propriétés diélectriques globales du matériau composite. Enfin, toujours d'après cette étude, la tangente de l'angle de pertes va présenter des valeurs différentes selon la forme des particules, les valeurs étant plus importantes dans le cas de particules allongées (facteur de forme élevé) par rapport à des particules sphériques (facteur de forme faible). La présence des particules de platinoïdes dans nos échantillons à la fois sous formes sphériques (billes de Pd-Te) et sous formes allongées (aiguilles de RuO₂) permet de justifier en partie l'allure des courbes obtenues.

Concernant les valeurs prises par $\tan \delta$, celles-ci se trouvent bien au-delà de la valeur de 1 espérée. L'échantillon prélevé dans cette troisième strate présente par conséquent des propriétés isolantes faibles. Cependant, cette strate étant la plus éloignée de la paroi refroidie, elle se situe donc dans une zone à plus haute température lorsque le procédé est en fonctionnement. A partir du graphique de la Figure IV-14, il est possible d'observer que $\tan \delta$ diminue de façon importante lorsque la température augmente. Il est donc possible que les pertes diélectriques diminuent progressivement à mesure que l'on se rapproche du bain de verre en fusion. Par ailleurs, il est important de rappeler que la strate 3 du reliquat n'est formée qu'à la suite d'une vidange totale du creuset. Ses faibles propriétés isolantes ne représentent donc pas un réel problème pour le fonctionnement du procédé d'autant plus que nous avons prouvé que les deux autres strates sous-jacentes formant l'autocreuset présentaient des propriétés isolantes satisfaisantes.

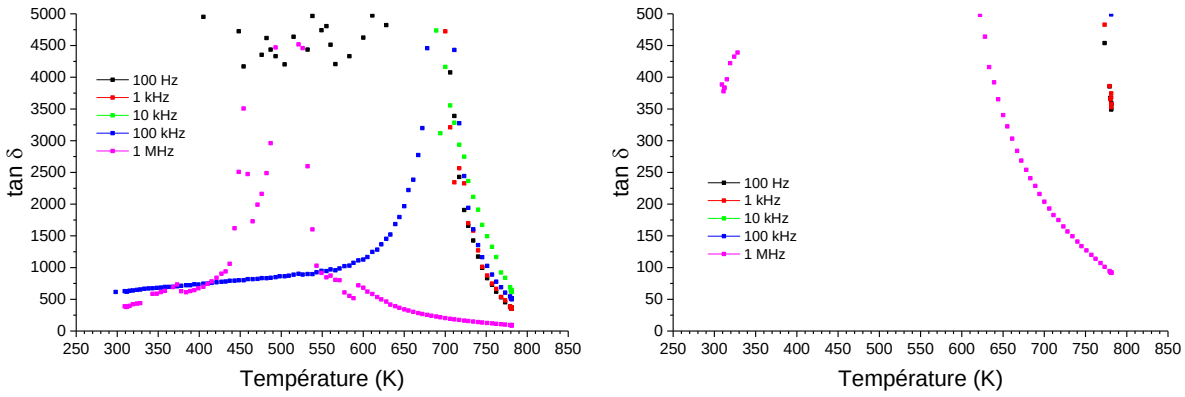


Figure IV-14. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la température pour différentes fréquences.

L'évolution de la partie réelle de la conductivité électrique en fonction de la fréquence de l'échantillon issu de cette troisième strate est représentée pour différentes températures sur les graphiques de la Figure IV-15.

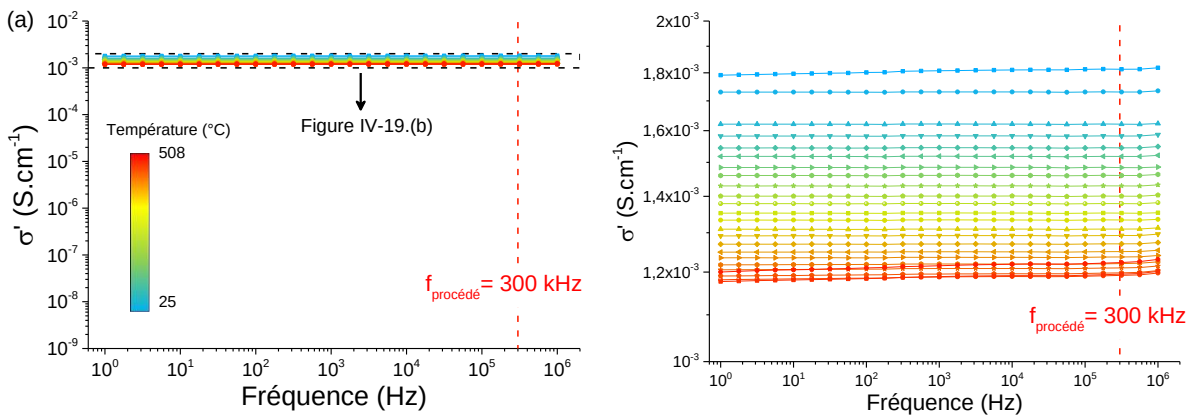


Figure IV-15. (a) Evolution de la partie réelle de la conductivité électrique σ' d'un échantillon de la strate 3 d'un reliquat de verre de conditionnement de PF en fonction de la fréquence à différentes températures et (b) agrandissement de la zone délimitée par les pointillés sur la Figure IV-15. (a). La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique.

L'échantillon de cette strate 3 est, pour rappel, caractérisé par une conduction de type électronique assurée par les particules de platinoïdes qui le composent (voir § IV.1.i.c) et IV.2.i). La contribution électronique de ces particules se retrouve également dans la représentation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence $\sigma'(f)$. En effet, contrairement aux échantillons des strates précédentes (dont la conductivité est de type ionique), l'évolution de σ' est indépendante de la fréquence sur toute la gamme balayée lors de la mesure permettant ainsi la simplification de l'expression de la deuxième inégalité de l'équation (IV - 4) par suppression du second terme : $\sigma' = \sigma_{dc} + \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \Rightarrow \sigma' \approx \sigma_{dc}$. La région haute fréquence dans laquelle le comportement dispersif de la conductivité électrique est observé dans les échantillons des strates 1 et 2 n'est pas présente dans le cas de la troisième strate ou est masquée par les valeurs importantes de conductivités mesurées. Bien que l'échantillon de cette strate ne présente pas des propriétés isolantes satisfaisantes, la deuxième condition visant à négliger les effets capacitifs pour les simulations thermohydrauliques du procédé est vérifiée.

Au travers de l'étude des propriétés diélectriques des différentes strates d'un reliquat de verre de conditionnement de PF, nous avons pu estimer leur capacité à conserver ou perdre l'énergie électrique emmagasinée grâce notamment à l'observation des variations de $\tan \delta$ en fonction de la température pour différentes fréquences. La pertinence de négliger les effets capacitifs dans les simulations thermohydrauliques du procédé en creuset froid a également été discutée. Les conclusions qui ressortent de l'étude de ces échantillons ont permis de confirmer les bonnes

propriétés d'isolations des deux premières strates du reliquat de verre étudié. Il a également été mis en évidence que la présence des platinoïdes (à une teneur ici de 2% massiques) dans la strate 3 entraînait des pertes diélectriques par conduction.

Nous allons maintenant vérifier qu'un reliquat de verre vitrocristallin présente les mêmes satisfactions en termes de propriétés isolantes dans le cadre de l'élaboration de ce verre en creuset froid. La démarche adoptée est identique à celle développée pour les strates de reliquat de verre de conditionnement de PF à l'exception de l'échantillon de la troisième strate pour lequel une description plus détaillée est effectuée.

IV.3.ii. Etude des strates d'un reliquat de verre vitrocristallin

IV.3.ii.a) Strate 1

L'évolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ en fonction de la température pour l'échantillon prélevé au niveau de la strate 1 d'un reliquat de verre vitrocristallin est représentée sur le graphique de la Figure IV-16. Les données obtenues aux fréquences les plus faibles présentées ici, à savoir 100 Hz, 1 kHz et 10 kHz, montrent des valeurs élevées de $\tan \delta$ par rapport aux fréquences plus importantes de 100 kHz et 1 MHz, avec la présence d'un pic de pertes pour la courbe relative aux données acquises à 100 Hz. Ce pic semble apparaître également sur la courbe correspondant à la fréquence de 1 kHz mais à une température plus élevée. Ce décalage du pic vers les hautes températures laisse imaginer qu'il est également présent pour les fréquences les plus élevées. Comme il a été expliqué lors de l'interprétation des données acquises sur l'échantillon de la strate 1 du verre de conditionnement de PF, les différentes valeurs obtenues et le décalage du pic de pertes diélectriques seraient dues aux déplacements des ions ou aux pertes par conduction au sein de l'échantillon. D'autre part, pour une même fréquence, l'échantillon du verre vitrocristallin présente des pertes plus élevées que l'échantillon de verre de conditionnement de PF ($\tan \delta_{\max} = 450$ pour le verre vitrocristallin contre $\tan \delta_{\max} = 200$ pour le verre de conditionnement de PF à 100 Hz). Ces pertes plus élevées pourraient s'expliquer par la composition chimique différente entre les frittés de verre utilisées pour l'élaboration des verres verre de conditionnement de PF et vitrocristallin. En effet, nous avons vu au paragraphe (IV.2.ii) que la fritte utilisée pour l'élaboration de verre vitrocristallin présentait une composition plus riche en cations et donc était plus conductrice que la fritte associée au verre de conditionnement de PF. Les pertes par conduction de l'échantillon relatif au verre vitrocristallin serait donc plus importantes que celles du verre de conditionnement de PF. Cet effet de la teneur en alcalins sur $\tan \delta$ a par ailleurs déjà été mis en évidence par W. J.T. van Gemert *et al.* [47]. Dans la gamme de fréquences qui nous intéresse vis-à-vis du procédé (proche de 300 kHz), la tangente de l'angle de pertes totales augmente avec la température mais reste suffisamment faibles pour des températures situées en-deçà de 550-680 K. La strate 1 située au contact des parois refroidies du creuset subit des températures, difficiles à déterminer précisément, mais vraisemblablement plus faibles que les températures à partir desquelles les pertes diélectriques deviennent supérieures à 1. Dans ces conditions, la strate 1 du reliquat de verre vitrocristallin présente donc de bonnes propriétés d'isolations.

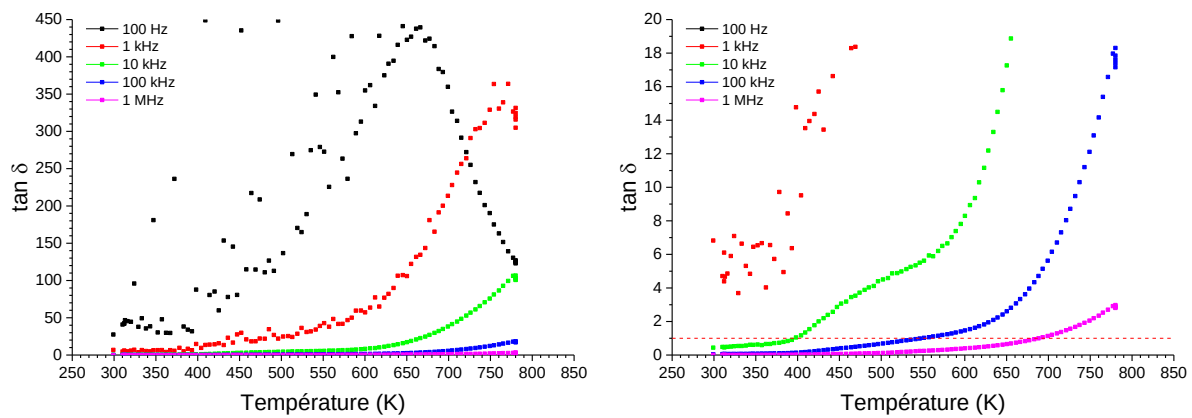


Figure IV-16. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en pointillée sur le graphique de droite indique la valeur pour $\tan \delta = 1$.

Les graphiques (a) et (b) de la Figure IV-17 représentent respectivement l'évolution de σ' et du rapport σ'/σ_{dc} en fonction de la fréquence pour différentes températures. D'après les analyses de ses propriétés électriques réalisées dans la partie IV.2.ii de ce chapitre, cet échantillon présente une conductivité purement ionique. Sur le graphique (a), la conductivité se décompose en une région à basses fréquences associée à la conductivité statique σ_{dc} et une région à plus hautes fréquences associée aux phénomènes de relaxations moins marquée lorsque la température augmente. Les phénomènes de polarisations interfaciales sont également observés sur ce graphique aux basses fréquences et pour les plus hautes températures. En s'intéressant au graphique (b) de la Figure IV-17, il est possible d'observer l'influence des phénomènes de relaxations au sein de cet échantillon sur la valeur du rapport σ'/σ_{dc} . En effet, ce rapport augmente avec la fréquence et cette augmentation est plus prononcée pour les faibles températures. Cela s'explique par le fait que l'alignement des porteurs de charges avec le champ électrique est plus difficile dans ces conditions.

En appliquant le même raisonnement que celui développé dans l'analyse de l'échantillon de la strate 1 du reliquat de verre de conditionnement de PF, lui aussi conducteur ionique, il est alors possible de dire que des effets capacitifs sont présents sur une certaine gamme de fréquences et de températures. Il est toutefois intéressant de remarquer que les valeurs prises ici par le rapport σ'/σ_{dc} sont moins importantes vis-à-vis de l'échantillon 1 du verre de conditionnement de PF, les effets capacitifs seraient donc moins importants au niveau de la strate 1 du verre vitrocristallin. Même s'ils sont faibles, ces phénomènes capacitifs semblent être observés à toutes les températures à la fréquence de 300 kHz qui nous intéresse et seraient donc à prendre en compte dans les simulations du procédé.

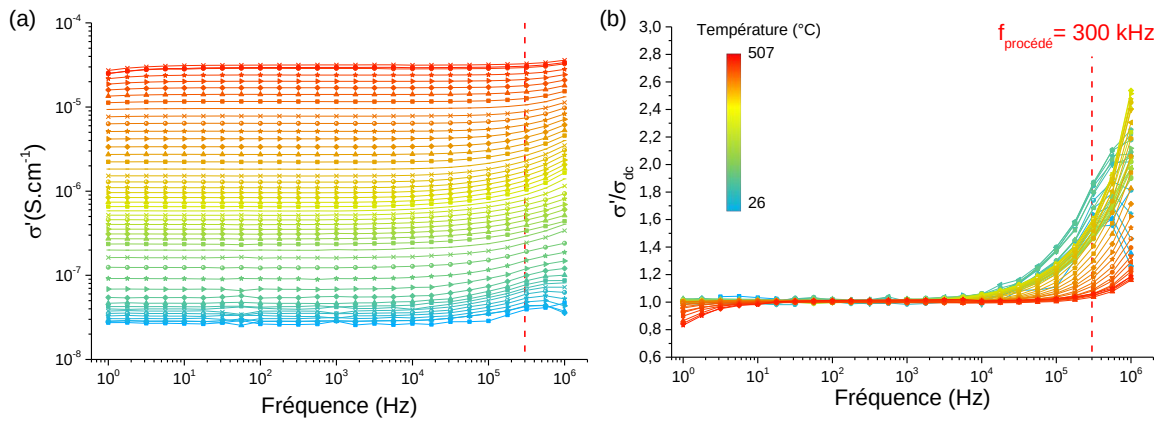


Figure IV-17. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 1 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique.

IV.3.ii.b) Strate 2

Sur la Figure IV-18 est représentée la dépendance en température de la tangente de l'angle de pertes totales. Les valeurs de $\tan \delta$ présentées ici augmentent avec la température quelle que soit la fréquence considérée. Comme pour l'ensemble des autres échantillons étudiés dans ce chapitre, l'augmentation de la fréquence entraîne une baisse générale de $\tan \delta$ pour une même température de mesure en revanche, aucun pic n'est visible sur la gamme de température représentée. Seules de faibles variations peuvent éventuellement être observées entre 350 et 500 K aux fréquences de 100 Hz et 1 kHz mais celles-ci étant très bruitées, il est difficile d'affirmer qu'elles correspondent à des pics de pertes. Concernant les valeurs prises par $\tan \delta$ dans la gamme de température étudiée, elles sont beaucoup moins élevées que celles obtenues pour l'échantillon de la strate 1 (12 contre 450 à 650 K et 100 Hz par exemple). Par ailleurs, elles sont du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon issu de la strate 2 du reliquat de verre de conditionnement de PF (entre 18 et 20). Ces valeurs moins élevées, peuvent être, comme pour le verre de conditionnement de PF, la conséquence des phases cristallisées au sein des matrices qui composent les échantillons entraînant des phénomènes de polarisations interfaciales de type Maxwell-Wagner à l'origine de ces faibles valeurs de pertes [26, 48]. Les valeurs de $\tan \delta$ déterminées pour les deux plus hautes fréquences de 100 kHz et 1 MHz (encadrant la fréquence d'intérêt du procédé de 300 kHz) restent inférieures à la valeur 1 jusqu'à une température respectivement égale à 600 K et 720 K. Cela vient ainsi valider la première inégalité de l'équation (IV - 4) et confirmer les capacités isolantes de cet échantillon prélevé au niveau de la deuxième strate d'un reliquat de verre vitrocristallin.

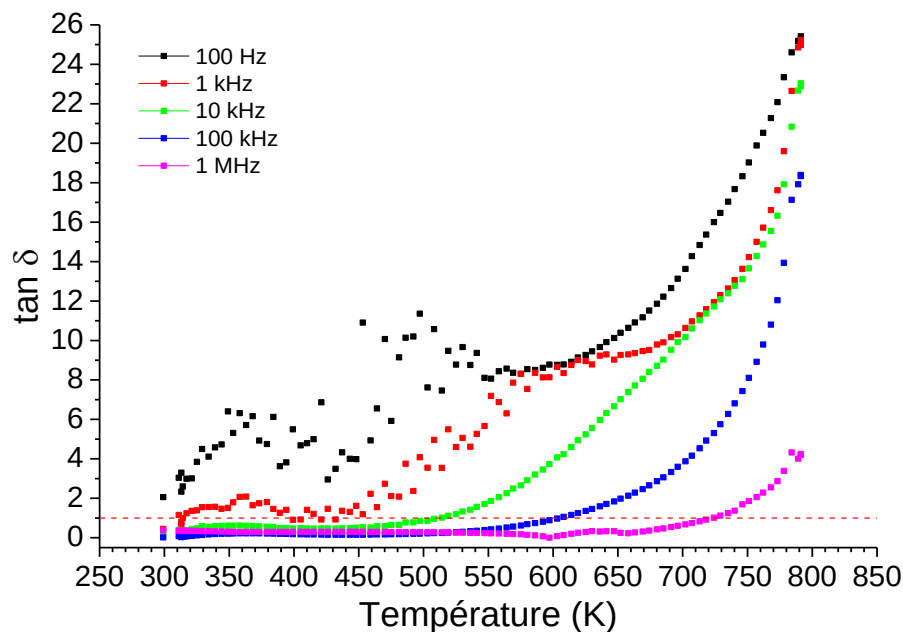


Figure IV-18. Evolution de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$ d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la température pour différentes fréquences.

La Figure IV-19 présente les données acquises sur l'échantillon prélevé au niveau de la deuxième strate de reliquat de verre vitrocristallin. Le graphique (a) montre l'évolution de la partie réelle de la conductivité électrique σ' en fonction de la fréquence. Le mode de conduction ionique de cet échantillon se manifeste, comme dans les cas précédents, par une première région à basse fréquence pour laquelle la conductivité est constante et correspond à la conductivité statique σ_{dc} suivie d'une seconde région à haute fréquence associée aux phénomènes de relaxations dans l'échantillon. Il est possible d'observer que ces phénomènes de relaxations à haute fréquence s'atténuent avec l'augmentation de la température au profit de la conductivité statique.

Le graphique (b) montre la dépendance en fréquence du rapport entre la partie réelle de la conductivité électrique σ' sur la conductivité statique σ_{dc} . L'observation de ce graphique montre que la valeur du rapport σ'/σ_{dc} augmente avec la fréquence et que les valeurs obtenues sont plus élevées pour les températures faibles. Ceci s'explique par la présence des phénomènes de relaxations associés aux effets capacitifs au sein de l'échantillon se manifestant dans ces conditions de fréquences et de températures. A la fréquence particulière de 300 kHz, ces phénomènes capacitifs sont présents aux basses températures et s'atténuent lorsque la température augmente. Il semblerait alors nécessaire de les considérer dans les simulations thermohydrauliques du procédé après avoir évalué leur importance.

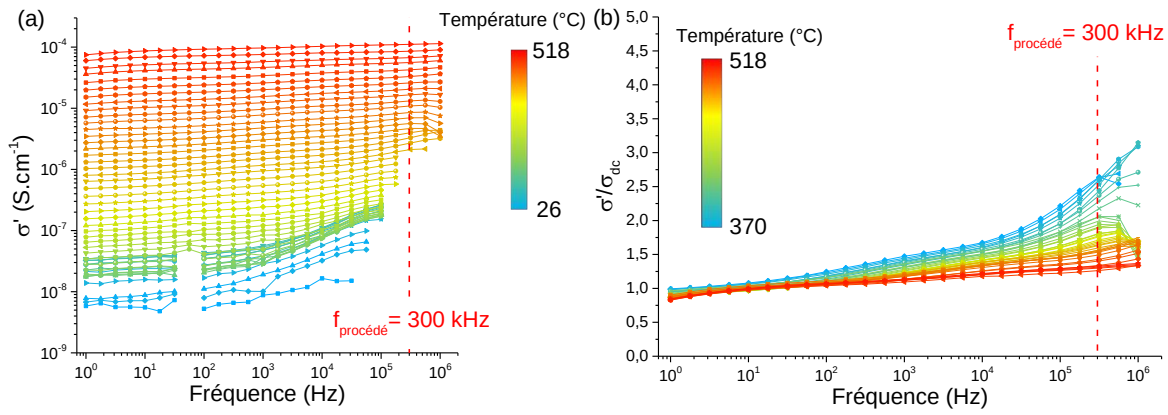


Figure IV-19. Evolution de σ' (a) et du rapport σ'/σ_{dc} (b) d'un échantillon de la strate 2 d'un reliquat de verre vitrocristallin en fonction de la fréquence à différentes températures. La fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid de 300 kHz est également indiquée sur ce graphique.

IV.3.ii.c) Etude approfondie sur la strate 3

Comme il a déjà été mentionné précédemment, une étude approfondie des propriétés électriques et diélectriques a été réalisée sur un échantillon prélevé dans la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin. Les résultats obtenus sur cet échantillon et les interprétations qui en sont faites ont permis de rédiger un article publié dans la revue *Journal of Nuclear Materials*. Les résultats présentés au travers de cet article permettent non seulement de répondre aux questions posées en paragraphe IV.3, mais aussi de comprendre plus précisément les transports de charges au sein d'un matériau (ici un échantillon prélevé au niveau de la troisième strate d'un reliquat de verre vitrocristallin). Pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu, l'étude de cet échantillon consiste à établir des liens entre la microstructure et les propriétés électriques et diélectriques de l'échantillon. Le recours à d'autres représentations des propriétés électriques et diélectriques est nécessaire afin d'approfondir la réflexion sur les phénomènes mis en jeu telles que la conduction, la polarisation et la relaxation.

➤ Article « Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic »



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat



Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic

Dylan Jouglaard^{a, b, *}, Muriel Neyret^a, Leire del Campo^b, Mohammed Malki^b

^a CEA, DEN, DE2D/SEVT/LDMC, Marcoule, BP 17171, F-30207, Bagnols-sur-Cèze, France

^b CEMHTI UPR3079 CNRS, Univ. Orléans, F-45071, Orléans, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 April 2018

Received in revised form

26 July 2018

Accepted 26 July 2018

Available online 27 July 2018

ABSTRACT

The electrical properties of a borosilicate glass ceramic used as a conditioning matrix for nuclear waste management are investigated by impedance spectroscopy over frequency and temperature ranges from 1 Hz to 1 MHz and from room temperature to 500 °C respectively. The microstructure of the glass ceramic was studied by scanning electron microscopy which revealed a phase separation phenomenon. The single circle arcs obtained from a complex impedance plot ($-Z''(\omega)$ vs $Z'(\omega)$) indicate a pure ionic conduction mechanism and no Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) polarization effect. The dependence of ac conductivity on frequency follows Jonscher's power law (known as the UDR: *Universal Dielectric Response*) very well. The plateau at low frequency corresponding to dc conductivity (σ_{dc} or σ_0) is mainly associated with the long-distance motion of alkali ions and increases linearly with temperature in Arrhenius coordinates. Scaling of both conductivity and dielectric properties were performed to avoid electrode polarization contribution and to provide better understanding of the relaxation behaviour in this sample. The master curves obtained from Summerfield scaling and normalized peaks ($Z''(\omega)/Z''_{max}$ and $M''(\omega)/M''_{max}$) formalism suggest a conductivity due to short and long range mobility for the lowest temperatures and only a long-range mechanism associated with a non-Debye relaxation process at higher temperatures.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

For many years, studies of sodium borosilicate glasses have attracted great interest because of their use in many technological and scientific applications. Their chemical durability and low coefficient of thermal expansion justify their use in laboratory glassware and glass sealing, respectively [1,2]. Another important application is found in the nuclear field for the management of high-level waste (HLW) [3,4].

During the last decades, research and investigations have been undertaken to improve HLW management by increasing the capacity of vitrification and by the conditioning of a wider range of waste types. Nowadays, the cold crucible induction melter (CCIM) technology, whose principle is based on heating glass by direct electromagnetic induction at high frequency close to 300 kHz and cooling the inner walls to create a protective solid state glass layer,

has partially replaced the previous melters in certain facilities all over the world and some other countries are about to implement this technology in their vitrification plants [5–9]. Thanks to this new process, melter life has been extended and higher temperatures can be reached. This opens the way to the consideration of new compositions for nuclear waste matrices. The electrical properties of the glass are of primary interest and need to be optimized in order to master the CCIM vitrification process: while the glass melt has to be conductive, the solid glass at the walls, called the “self-crucible”, has to be insulating especially at the working frequency around 300 kHz.

Impedance spectroscopy (IS) is a powerful method for the characterization of charge transport and relaxation processes occurring in many kinds of solid or liquid state materials [10,11]. Previous investigations based on IS applied to different nuclear glasses have revealed that electrical conduction is mainly related to ion mobility, as has been observed in various ionic materials [10,12–14]. Other studies have highlighted the impact of some of the platinum group metals (PGM), such as ruthenium dioxide (RuO₂) incorporated with the fission products, on glass electrical

* Corresponding author. CEA, DEN, DE2D/SEVT/LDMC, Marcoule, BP 17171, F-30207, Bagnols-sur-Cèze, France.

E-mail address: dylan.jouglaard@cea.fr (D. Jouglaard).

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>

0022-3115/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

conductivity. These undissolved elements involve an electronic contribution to electrical conductivity depending on the PGM/glass volume ratio [15–18]. As far as is known, no studies focussing on the dielectric properties of nuclear glasses have been performed, although localized relaxation phenomena in the self-crucible must be understood in order to estimate their contribution to local heating and to characterize the insulating properties of the solid glass.

In this paper, a full study of the electrical properties of a simulated nuclear glass ceramic (GC) is reported. IS measurements were used to investigate the charge transport mechanisms at different scales in a sodium borosilicate glass ceramic developed for CCIM applications, from 100 °C to the glass transition temperature. To complete the study, the microstructure of the sample material was also characterized by XRD and SEM-EDS techniques.

2. Theory

Note: In this section bold characters stand for vector variables.

The CCIM technology is based on the Joule heating effect caused by an electromagnetic field which induces an electrical current inside the melt. An important breakthrough linked to the CCIM technology arises from the protective layer of cooled glass, called the “self-crucible”, which forms on the crucible inner wall due to the cooling water circulation system. This solid state glass is both insulating and anticorrosive, and has to be studied from an electrical point of view. The CCIM technology theory is based on Maxwell’s electromagnetic field equations [19,20]. One of them, Maxwell-Ampere’s law, leads to the following relation:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_t \quad (1)$$

where $\nabla \times \mathbf{B}$ represents the curl of the magnetic field, μ_0 is the permeability of free space, and $\mathbf{j}_t$ is the total current density.

The total current density is composed of the sum of a conduction current $\mathbf{j}_c$ plus a displacement current $\mathbf{j}_d$. Their following expressions introduce the complex electrical conductivity $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega)$, and the complex relative dielectric permittivity $\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega)$ respectively [21]:

$$\mathbf{j}_c = \sigma^*(\omega) \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\mathbf{j}_d = j\omega \epsilon_r^*(\omega) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (3)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space, ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$ with f the frequency in Hertz) and $j = \sqrt{-1}$, the imaginary unit.

From equations (1)–(3), the global relation between the magnetic and the electric fields can be deduced:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left[\left(\sigma'(\omega) + \omega \epsilon_0 \epsilon_r'(\omega) \right) + j\omega \left(\epsilon_0 \epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma''(\omega)}{\omega} \right) \right] \mathbf{E} \quad (4)$$

The total current density can be also written as [21,22]:

$$\mathbf{j}_t = \sigma_{eff}^*(\omega) \mathbf{E} = j\omega \epsilon_{eff}^*(\omega) \mathbf{E} \quad (5)$$

where σ_{eff}^* and ϵ_{eff}^* are the effective complex conductivity and dielectric permittivity respectively, expressed as:

$$\begin{aligned} \sigma_{eff}^*(\omega) &= \sigma'_{eff}(\omega) + j\omega \epsilon'_{eff}(\omega) \\ \epsilon_{eff}^*(\omega) &= \epsilon'_{eff}(\omega) - j \frac{\sigma'_{eff}(\omega)}{\omega} \\ \text{with } \sigma'_{eff}(\omega) &= \sigma_{dc} + \omega \epsilon_0 \epsilon_r''(\omega) \\ \epsilon'_{eff}(\omega) &= \frac{\sigma''(\omega)}{\omega} + \epsilon_0 \epsilon_r'(\omega) \end{aligned} \quad (6)$$

By experimentally determining these effective parameters, the electrical behaviour of the materials can then be fully described.

3. Experimental method

3.1. Sample preparation

The simulated nuclear glass studied in this paper, based on borosilicate glass ceramic named GC, was elaborated in the full-scale pilot unit located at the CEA Marcoule site. The vitrification process consists of two steps, i.e. a fission product calcination step, and a melt step where the calcine is mixed with vitrification additives using mechanical stirring and a bubbling system at a temperature of 1250 °C. The technology used involves direct induction in the cold crucible. The melted nuclear glass ceramic is then cast and solidified in a metallic canister. The sample studied in this work was taken from a whole layer of the solidified GC remaining on the crucible walls after the melting furnace was completely emptied. It was selected from above the crystallized layer formed by the thermal gradient, and its nominal composition is given in Table 1.

Among other elements contained in this glass ceramic sample, it is important to highlight the presence of neodymium oxide Nd₂O₃ in a proportion of 0.58 wt percentage. This Nd₂O₃ is known to be the most abundant rare earth element in the solution arising from the nuclear fuel reprocessing that can be moreover incorporated into some crystallized phases found in such glass ceramic sample [23–25].

The final sample was cut with a diamond saw and fine polished with a silver aqueous suspension to obtain parallel faces with low roughness, in order to obtain pellets about 1 cm² in area and 1 mm thick.

3.2. Scanning electron microscopy

The microstructure of the GC was investigated by environmental scanning electron microscopy (ESEM). ESEM observations were performed on polished samples with an FEI Quanta 200 ESEM FEG equipped with an energy dispersive X-Ray detector (BRUKER XFlash® 5010 SDD) for microanalyses.

3.3. X-ray diffraction spectra

The crystalline phase microstructure in the glass ceramic sample was determined by X-ray diffraction measurements. A total scattering experiment was performed by a Panalytical X’Pert MPD Pro diffractometer with a Bragg Brentano geometry and Ni-filtered Cu radiation ($\lambda = 1.54060$ Å). The fine polished solid sample was placed on a support and rotated to optimize the analyses. The data were acquired from 10 to 70° 2 θ for 5 h. Measurements were

Table 1
Nominal composition in weight percentage of the glass ceramic, GC.

Glass sample	SiO ₂	B ₂ O ₃	MoO ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	P ₂ O ₅	Li ₂ O	PGM	Others
GC	36.95	13.31	12.00	9.00	7.92	5.86	5.77	3.69	0.21	0.11	5.18

corrected for background and phases were then identified with the EVA software.

3.4. Impedance spectroscopy

The electrical and dielectrical properties of the sample were determined in the glassy state from room temperature to its glass transition temperature ($T_g = 518^\circ\text{C}$, determined by differential thermal analyses at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$). To enhance the electrical contact with the sample, both sides were metalized with platinum electrode deposition by vacuum sputtering. The samples were placed in a horizontal tubular furnace in which the temperature was raised from room temperature up to about $T_g - 20^\circ\text{C}$ at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$, and measured by a Pt/Pt-10 %Rh thermocouple located about 1 mm from the sample.

The measurements of the complex impedance $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ were performed during a decreasing frequency sweep from 1 MHz to 1 Hz with an Impedance/Gain-Phase Analyzer Solartron 1260A, and a LabView software program for the data acquisition. The device applied a sinusoidal voltage of 500 mV in amplitude during the frequency sweep, and two consecutive sweeps were separated by a 2 min open-circuit step to enable sample charge relaxation. From the complex impedance, the effective complex conductivity $\sigma_{eff}^*(\omega)$ was determined by the following equation:

$$\sigma_{eff}^*(\omega) = \frac{t}{A} \times \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (7)$$

where t represents the thickness (cm) of the samples and A is the area (cm^2) of the sputtered platinum electrodes.

From eq. (7), the real (σ_{eff}') and imaginary (σ_{eff}'') parts of the effective complex conductivity can be deduced as follows:

$$\sigma_{eff}'(\omega) = \frac{t}{A} \times \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (8)$$

$$\sigma_{eff}''(\omega) = -\frac{t}{A} \times \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (9)$$

Through impedance measurements, it is also possible to determine the real and imaginary parts of the effective complex dielectric permittivity (see equation (6)). Equations (10) and (11) are expressed:

$$\epsilon_{eff}'(\omega) = \frac{\sigma_{eff}''(\omega)}{\omega\epsilon_0} = \frac{t}{A} \times \frac{-Z''(\omega)}{\omega\epsilon_0(Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)} \quad (10)$$

$$\epsilon_{eff}''(\omega) = \frac{\sigma_{eff}'(\omega)}{\omega\epsilon_0} = \frac{t}{A} \times \frac{Z'(\omega)}{\omega\epsilon_0(Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)} \quad (11)$$

4. Results & discussion

4.1. Glass ceramic microstructure

4.1.1. Scanning electron microscopy

Fig. 1 and Fig. 2 (a) show the typical microstructure of the GC sample. The dark zone corresponds to the glass matrix and the lighter zones represent droplet shaped phases with various diameters from 0.2 to $15\ \mu\text{m}$. Within these droplets, EDS analyses indicated the presence of a first phase enriched in calcium oxide

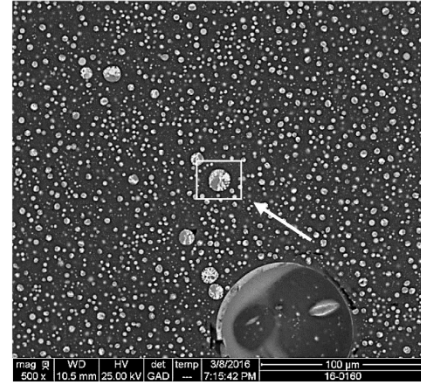


Fig. 1. SEM image of the GC sample. Dark zone represents the glass matrix and grey zones are the droplet shaped phases.

CaO and molybdenum oxide MoO_3 , and a second phase enriched predominantly in calcium oxide CaO and phosphorus oxide P_2O_5 and, to a lesser extent, in molybdenum oxide MoO_3 as revealed by the spectra given in Fig. 2 (b) and the zoom-in view in Fig. 2 (c). The EDS spectra of the two phases indicate the presence of a few quantity of neodymium oxide but as some others elements are also detected such as silicon and aluminium, it might be possible that a part of the electron beam interact with the glass matrix. These phases had already been observed by Schuller et al. in enriched molybdenum and phosphorous borosilicate glasses [26–28]. Occasionally, undissolved micronic ruthenium dioxide (RuO_2) particles were observed in the droplets, as revealed by the SEM and corresponding EDS analyses shown in Fig. 3 (a) and (b) respectively.

4.1.2. X-ray diffraction

Fig. 4 shows the X-ray diffraction pattern for the GC sample. Only one phase was identified from the peaks of the diffraction pattern by the EVA software. It corresponds to tetragonal powellite CaMoO_4 (JCPDS file number: 00-029-0351). This observation confirms the presence of the CaO and MoO_3 enriched phase revealed by the SEM coupled EDS analyses shown in Fig. 2. On the other hand, the other phases identified by EDS do not induce any diffraction peaks on the pattern. These observations may be explained by a too small quantity of RuO_2 particles and by the nature of the Ca-P-Mo enriched phase that may be at the amorphous state.

4.2. Electrical conductivity

The Nyquist diagram ($-Z''(\omega)$ vs $Z'(\omega)$) for the GC obtained from impedance spectroscopy at different temperatures is shown in Fig. 5. The data represent only one depressed semicircle for each temperature, which can be fitted using a nonlinear implicit circle equation given by OriginLab software (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). The presence of a single depressed semicircle suggests that only one process contributes to the impedance corresponding to the material response of the bulk.

Previous studies have reported that the presence of heterogeneities can modify the electrical and dielectrical properties of glass ceramic samples [29–31]. In fact, the dependence on frequency and temperature of both conductivity and permittivity is due the influence of several factors. Among these, the local motion of dipoles, the long range displacement of charge carriers, and the build-up of charges at the interfaces are the most frequently cited [32,33].

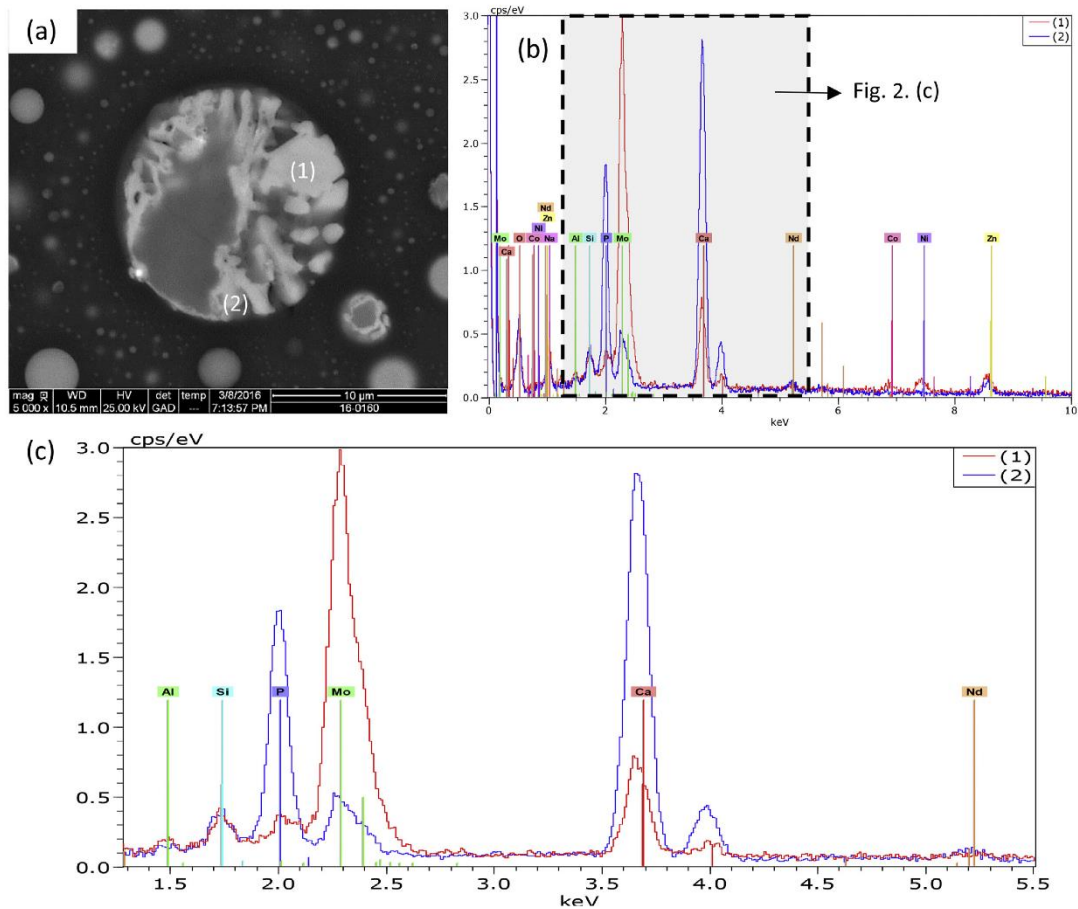


Fig. 2. (a) Detailed SEM image of the GC sample corresponding to the white-square zone of Fig. 1, (b) EDS spectra performed in the zones indicated by (1) and (2) and (c) zoomed-in view of the highlighted region of Fig. 2, (b).

Concerning the latter factor, one can distinguish either the well-known electrode polarization at the contact area between the measurement electrodes and the sample or the so called Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) effect taking place at the interfaces of different phases in the bulk sample. For example, studies performed by Charles [34] and Kinser et al. [35] on $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses highlighted the MWS effect by observing the loss peak while phase separation occurs. More recently, Prasad et al. [36] observed the grain boundary effect on electrical properties in magnesium aluminium silicate glass-ceramic samples, leading to the presence of an additional semicircle on the Nyquist diagram. In the case described here, the droplets resulting from the phase separation mechanism induced neither a second semicircle on the Nyquist diagram, nor MWS interface polarization. The following hypothesis is proposed to explain this result: on the EDS spectrum of Fig. 2 it can be seen that these heterogeneities integrate not only calcium, molybdenum and phosphorous oxides, but also some other elements such as sodium cations which can strongly contribute to the conductivity of these phases. The electrical properties of the matrix

and the droplets are therefore not different enough to highlight the MWS polarization effect at the droplets-glass matrix interfaces. It is also possible that the amount of heterogeneities is not large enough to impact the response of the whole glass-ceramic sample and add a contribution to the Nyquist diagram. Other studies on the electrical properties of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ glass-ceramics or $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics have not pointed to interface contributions, but only one semicircle due to the bulk sample conductivity [37,38].

As the temperature increased, it was observed that the centre of the semicircles shifts towards low Z' and that the radius decreases, indicating a thermally activated mechanism [39,40]. This behaviour is typical of an ionic conduction process due to cation transport through the glass ceramic. At higher temperatures, a tilted spike appears on the right side (low frequency region) of the Nyquist plots (see the inset of Fig. 5) corresponding to electrode polarization effects [16,41]. Moreover from the values of the fit parameters, the centre of the arcs was found slightly below the real Z' axis, which suggests that a non-Debye relaxation phenomenon of the ions was present [39].

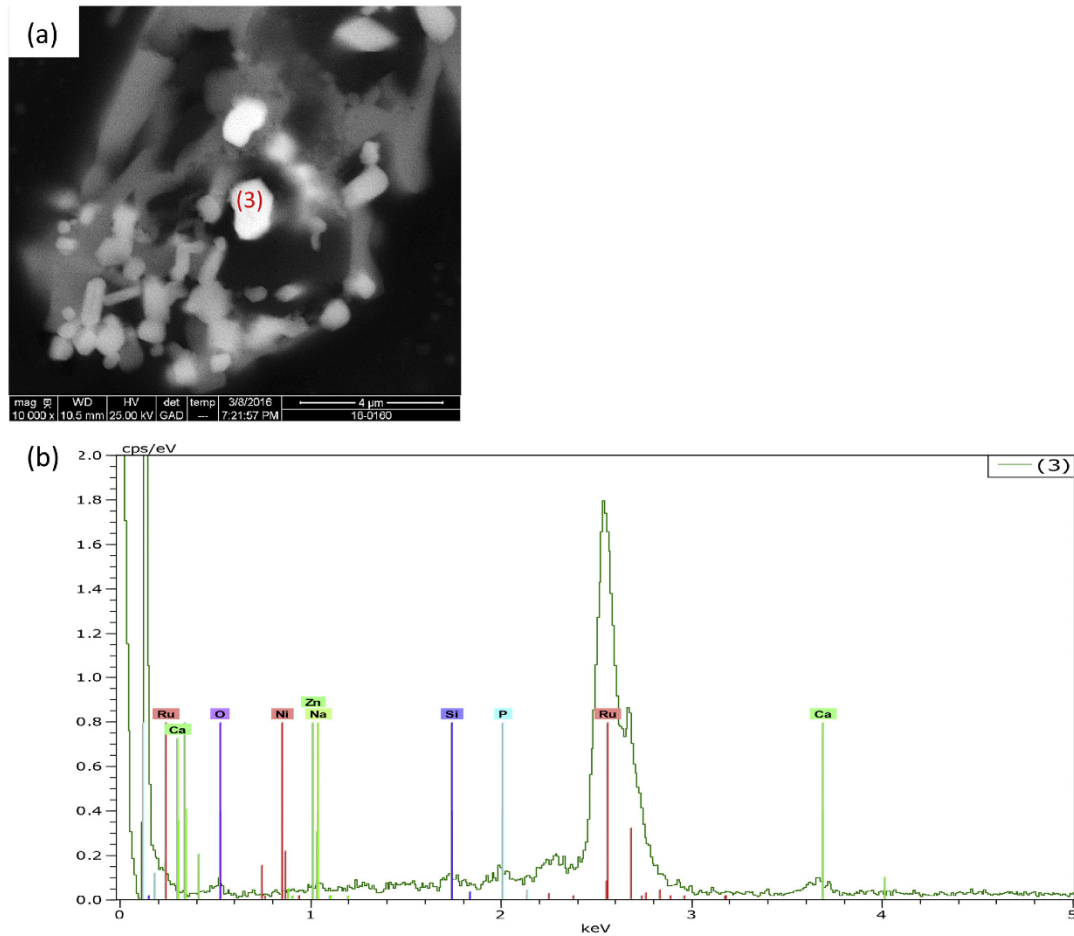


Fig. 3. (a) SEM image of the glass ceramic (GC) and (b) EDS spectra of the zone indicated by (3) revealing the presence of ruthenium dioxide.

From Eqs (8) and (9), it is possible to calculate both the real $\sigma'(\omega)$ and imaginary $\sigma''(\omega)$ parts of complex conductivity for each temperature. The variation of $\sigma'(\omega)$ with frequency is shown in Fig. 6. The plot is characterized by two distinct regions; a first low frequency region in which the conductivity is mainly constant (plateau region) and a second region illustrating the dispersive behaviour of ac conductivity (conductivity relaxation phenomenon) [14]. The transition point between the two regions, known as the crossover or onset frequency f_c , is shifted toward higher frequency with increasing temperature. These evolutions are characteristic of ionic solids, as already reported in previous studies [42–46].

The ac conductivity $\sigma'(\omega)$ of GC was analysed using Jonscher's universal dielectric response (UDR) [47]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (12)$$

where σ_{dc} is the direct current conductivity, ω is the angular frequency, A is a constant and s is the frequency exponent $0 < s < 1$.

At high temperatures, a deviation of the data from the UDR fitting curves for the lowest frequencies can be observed. This deviation is linked to the electrode polarization contribution at low frequency already revealed on the Nyquist plots (Fig. 5) and observed by other authors [44,48,49].

To better understand the relaxation mechanism, the spectra were superimposed by using the scaling model introduced by Summerfield [50]. This model represents the variation of $\sigma'(\omega)/\sigma_0$ as a function of $f/\sigma_0 T$. It has been successfully applied in various systems, such as sodium borate glasses $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ studied by Rolling et al. [51]. Nevertheless, some authors have found that this model does not fit very well for other glass systems such as $0.3[x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O}] \cdot 0.7\text{B}_2\text{O}_3$ studied by Cramer et al. [52]. In this case, the authors explained the deviation from the Summerfield scaling by the mixed alkali effect.

The plot for the GC sample resulting from Summerfield's model is shown in Fig. 7. It can be seen that all the curves fall into one master curve, suggesting that the conductivity relaxation mechanism is temperature independent. In other words, the same

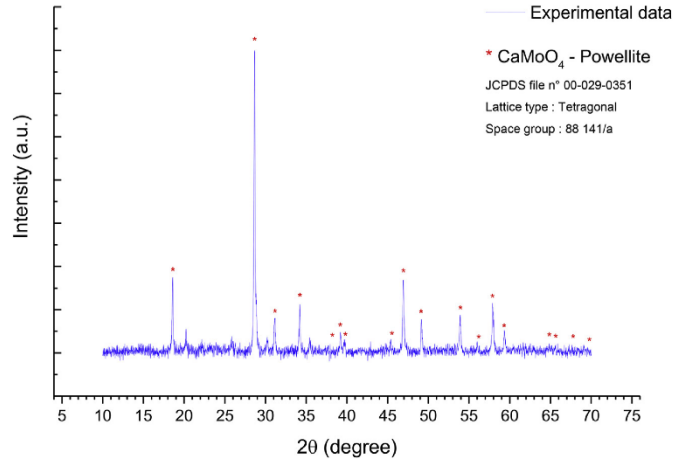


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) patterns of the glass ceramic (GC) sample.

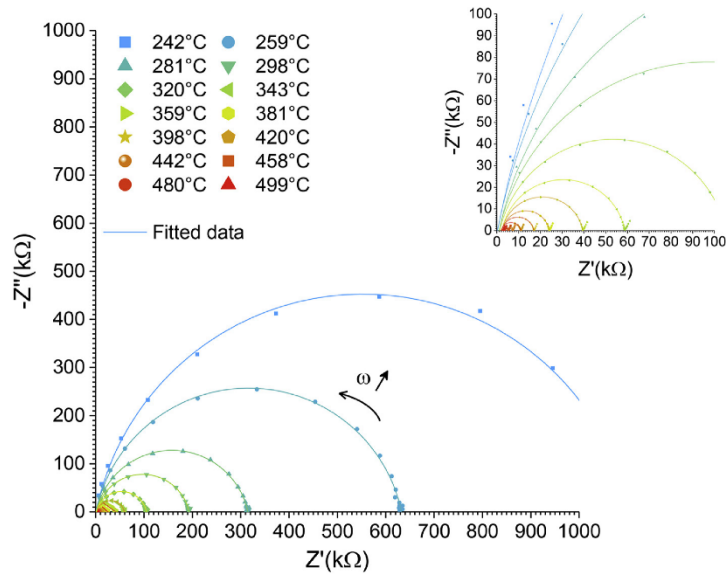


Fig. 5. Complex impedance plots for the GC at various temperatures. The inset represents the response at high temperatures showing the electrode polarization contribution at low frequencies.

transport mechanism occurs throughout the entire temperature range [51]. An additional interpretation given by Cramer et al. [52] involves the onset frequency f_c and the macroscopic coefficient of self-diffusion D . The authors explained that superimposition of the curves in Summerfield scaling implies that the two parameters (f_c and D) increase with temperature at the same rate due to the relation between the self-diffusion coefficient D and $\sigma_0 T$ via the Nernst-Einstein relation.

The evolution of conductivity with temperature is usually represented by plotting $\sigma_0 T$ versus $1000/T$ in Arrhenius coordinates,

as shown in Fig. 8. In the temperature range studied, the $\sigma_0 T$ product exhibits a linear dependence versus the inverse of temperature. This behaviour is characteristic of a thermally activated ionic transport described by the following Arrhenius equation:

$$\sigma_0 T = B \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (13)$$

where E_a is the activation energy, B the pre-exponential factor and k is the Boltzmann constant. From the linear fit expression of Fig. 8,

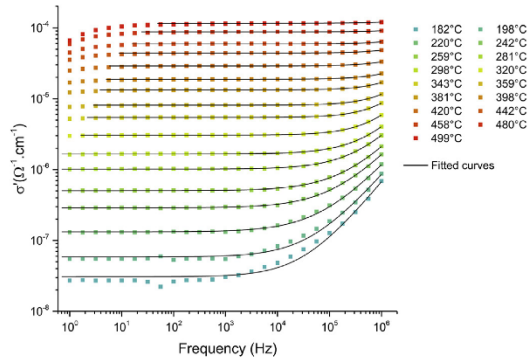


Fig. 6. Representation of $\sigma'(\omega)$ evolution with frequency at different temperatures. The solid lines represent the fits for experimental data with Jonscher's power law (Eq (12)).

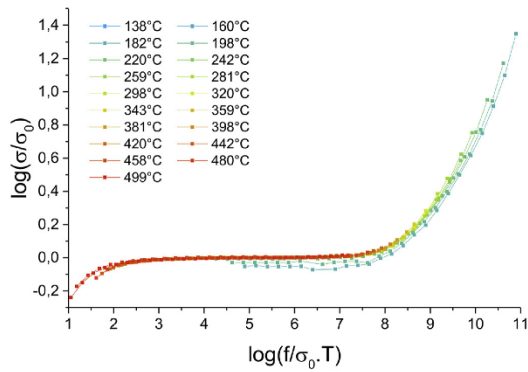


Fig. 7. Summerfield scaling plot of the conductivity isotherms for the GC sample.

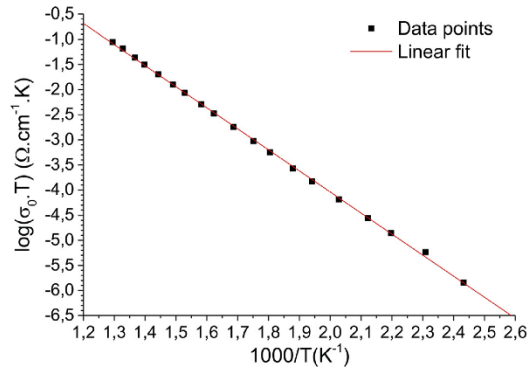


Fig. 8. Arrhenius plot of electrical conductivity for the GC sample. The solid line represents a linear regression analysis of the experimental data.

the parameters E_a and B could be determined. Their values are equal to 0.83 eV and $2.2 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ respectively. These results are in agreement with those of alkali borosilicate glasses studied in other works [53–57].

Souquet et al. [58] proposed a model, which had been developed previously for ionic crystals, to explain the dependence of conductivity on temperature above and below the glass transition temperature (T_g). According to the authors, the monovalent cations of ionic glasses are mainly bound to non-bridging oxygens (NBOs). When the temperature increases, the cations acquire enough energy from thermal vibration to separate from the NBOs, leaving a vacant site, and migrating to an interstitial position. This defect formation can be considered as a Frenkel pair defect and is thermally activated. The migration of this pair is dominated by a single-jump mechanism leading to Arrhenius behaviour of electrical conductivity. In the sample studied here, sodium cations Na^+ dominate and their displacement through the glass network is responsible for the electrical conductivity.

4.3. Dielectric properties

The real and imaginary parts of complex permittivity calculated from equations (10) and (11) are plotted as a function of frequency in Fig. 9 (a) and (b) respectively, at different temperatures.

In Fig. 9 (a), the real part of the complex permittivity $\epsilon'(\omega)$ tends towards a single value at high frequency ϵ'_∞ resulting from a rapid polarization process occurring in the material, whereas when the frequency decreases, $\epsilon'(\omega)$ monotonically increases. The rapid rise is associated with electrode polarization phenomena due to the accumulation of space charge carriers at the sample-electrode

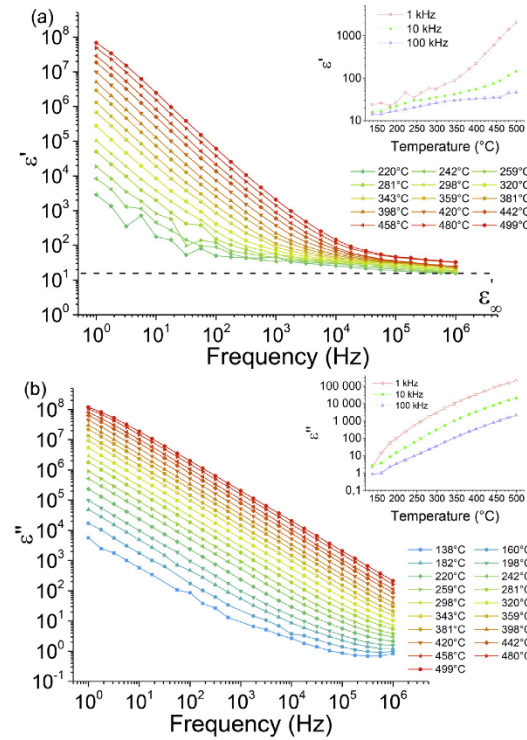


Fig. 9. Variation of (a) real part ϵ' and (b) imaginary part ϵ'' of complex permittivity as a function of frequency for the GC sample at different temperatures. Inset: Temperature dependence of ϵ' and ϵ'' at different frequencies.

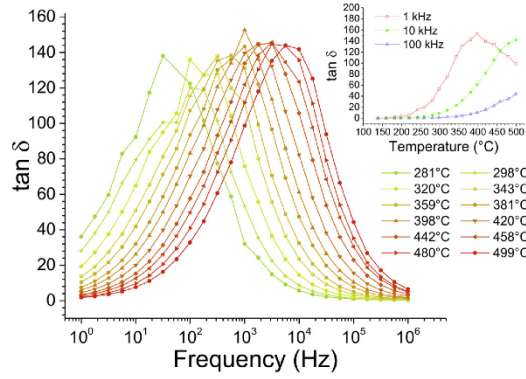


Fig. 10. Frequency dependence of the dielectric loss ($\tan \delta$) at various temperatures for the GC sample. Inset: Temperature dependence of $\tan \delta$ at different frequencies. The dispersion of the data at low temperatures can be attributed to the very high impedance of the sample (close to the detection limit for our impedancemeter).

interface [59–61]. According to Moguš-Milanković et al. [59], the bulk polarization of the sample is due to the metallic electrodes preventing charge displacement into the external circuit. Therefore, these charges accumulate at the interfaces and induce this large bulk polarization of the sample.

Furthermore, the increase in $\epsilon'(\omega)$ is more pronounced at higher temperatures and lower frequencies, as revealed by the inset of Fig. 9 (a) suggesting a frequency dependant orientational polarization [59,60]. Duhan et al. [60] advanced two hypotheses to explain this behaviour: either a change in polarizability of the cations or a change in their number density.

As mentioned before, there are several contributions in dielectric permittivity. For the lowest frequencies, the variation of the electrical field is rather slow and the dipoles present in the material have enough time to align themselves with the field and fully participate in the total polarization. On the other hand, at higher frequencies, the electrical field varies faster and does not give the dipoles enough time to align themselves. Their contribution is therefore reduced, explaining the convergence of permittivity to the limit value $\epsilon'_\infty \approx 20$. This value is close to the values obtained by Majhi et al. on $\text{ZnO Bi}_2\text{O}_3 \text{ B}_2\text{O}_3$ glasses ($\epsilon'_\infty \approx 15$) [44] and by Cizman et al. on $\text{Na}_2\text{O B}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ glasses ($\epsilon'_\infty \approx 13$) [62].

The variation of the imaginary part of the complex permittivity $\epsilon''(\omega)$ with frequency at various different temperatures is shown in Fig. 9 (b). As the frequency increases, $\epsilon''(\omega)$ monotonically decreases, with a slope value close to -1 (in the log-log representation) whatever the temperature. This is in agreement with other

ionic conductor materials, and is due to a dc conduction mechanism which dominates cation motion [61,63–66]. These observations are confirmed by Fig. 9 (b) inset, showing the evolution of ϵ'' with temperature for three different frequencies.

The parameter which measures the phase difference between the voltage and the current is the loss factor tangent, expressed as $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. The value of this parameter is due to the loss of energy within a sample [67]. The frequency dependence of $\tan \delta$ at different temperatures for the GC is shown in Fig. 10. For the entire temperature range, $\tan \delta$ shows a maximum value ($\tan \delta_{\max} \approx 150$) that shifts slightly to a higher frequency as the temperature increases. This kind of dependence for $\tan \delta$ is related to losses by conduction, which means that the higher the material conductivity, the greater the dielectric losses [60]. This observation is confirmed by the insert graph on Fig. 10 representing the temperature dependence of $\tan \delta$ at three different frequencies. The maximum value of $\tan \delta_{\max}$ obtained in this sample was found to be close to other ionic glasses, such as the zinc iron phosphate glasses studied by Moguš-Milanković et al. [59] ($\tan \delta_{\max} \approx 100$ at 10 Hz and 200 °C), or in the lithium bismuth borate glasses containing cobalt/vanadium ions studied by Yadav et al. [68] ($\tan \delta_{\max} \approx 150$ at 1 kHz and 400 °C).

To go further in dielectric property investigations, another dielectric function is preferred when the sample is an ionically conducting material [69]. In such a case dielectric modulus formalism is preferred, to minimize capacitance effects such as those due to electrode polarization [59–61]. The dielectric modulus M^* is defined as:

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (14)$$

The variations of the real $M'(\omega)$ and imaginary $M''(\omega)$ parts of the dielectric modulus as a function of frequency are shown in Fig. 11 (a) and (b) respectively.

At low frequencies and for each temperature, $M'(\omega)$ presents a low value close to zero, before a dispersion region as the frequency increases. $M'(\omega)$ then tends to reach a limit value M'_∞ at higher frequencies and low temperatures, as shown in Fig. 11 (a). $M'(\omega)$ gives an asymmetric non-Lorentzian type curve with a maxima localized in the dispersion region of $M'(\omega)$. The peak referred to as $M'_{\max}$ shifts to higher frequencies when the temperature increases. The characteristic frequency corresponding to $M'_{\max}$ is known as relaxation frequency $f_{M'}$, and separates two distinct regions. For frequency ranges below $f_{M'}$, long-distance mobility of charge carriers is predominant and is associated with a conduction process, whereas above $f_{M'}$, charge carriers are confined to potential wells and are only mobile over short distances, contributing to the polarization process. The peak is an indication of the limit between the short- and long-range mobility of the charge carriers, and is

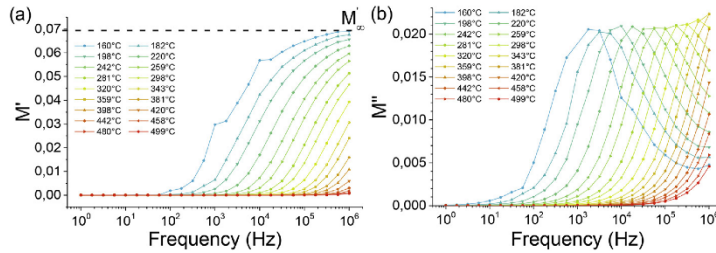


Fig. 11. Frequency dependence of the real part (a) and imaginary part (b) of the complex modulus for the GC at different temperatures.

defined by the relation $2\pi f_M \tau_{M''} = 1$, where $\tau_{M''}$ is the conductivity relaxation time [61,62,66].

Fig. 12 shows the variation of the normalized imaginary part of dielectric modulus $M''(\omega)/M''_{max}$ as a function of normalized frequency f/f_M . All the spectra overlap in a single master curve, indicating that the relaxation mechanism associated with conductivity is a temperature independent phenomenon [37,60,61]. This observation is in agreement with the Summerfield representation in Fig. 7. This behaviour was also observed in V_2O_5 P_2O_5 B_2O_3 glasses by Barde et al. [39], and in Na_2O CaO SiO_2 glasses by Dutta et al. [66].

Fig. 13 shows the variation of normalized parameters $Z''(\omega)/Z''_{max}$, $M''(\omega)/M''_{max}$, and $\tan \delta(\omega)/\tan \delta_{max}$ as a function of frequency for the GC at 242 °C and 343 °C. According to Gerhardt [69], comparing these data and their respective relaxation times $\tau_{Z''}$, $\tau_{M''}$ and $\tau_{\tan \delta}$ ($= 1/2\pi f_{max}$), makes it possible to determine the bulk effect in terms of dielectric response. In this study, the following order was obtained: $\tau_{\tan \delta} > \tau_{Z''} > \tau_{M''}$, with no complete overlapping of the curves. This suggests that the conductivity was due to both localized and long-range mobility of charge carriers, typical of non-Debye relaxation behaviour [60,61,69].

The inverse of relaxation time $1/\tau_{M''}$ as a function of temperature is shown in Fig. 14 and compared with the temperature dependence of conductivity. It can be seen that $1/\tau_{M''}$ is well fitted by an Arrhenius relation $\tau_{M''} = \tau_{M''_0} \exp(E_{M''}/k_B T)$, where $\tau_{M''_0}$ is the pre-exponential factor of the relaxation time and $E_{M''}$ is the activation energy determined from the slope of the linear fit. The relaxation time $\tau_{M''}$ varies between 3 ms and 1 μ s from 400 K to 625 K respectively, and the activation energy $E_{M''}$ is equal to 0.84 eV. These values are in agreement with those for a sodium borosilicate glass studied by Cizman et al. [62], who found values of 0.90 eV, 0.85 eV, and 3 ms for $E_{M''}$, E_a and $\tau_{M''}$ respectively at 400 K. The almost identical activation energy of the conduction and relaxation processes suggests that both mechanisms are related to the same type of entities (i.e. mobile cations) which have to jump over a same energy barrier [62,70].

5. Conclusion

The study of the electrical properties of a borosilicate glass ceramic used for radioactive waste management was performed by impedance spectroscopy over wide frequency and temperature ranges (from 1 Hz to 1 MHz, and from room temperature to 500 °C respectively). The variation of conductivity with frequency followed Jonscher's relation and revealed the existence of two distinct regions. An independent frequency region was first observed for the lowest frequencies in which the dc conductivity was determined, and a then a second dispersive region was represented by a

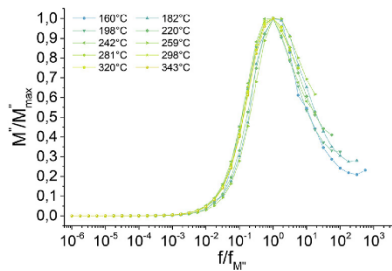


Fig. 12. Normalized plots of the imaginary part of the dielectric modulus against normalized frequency for the GC at various temperatures.

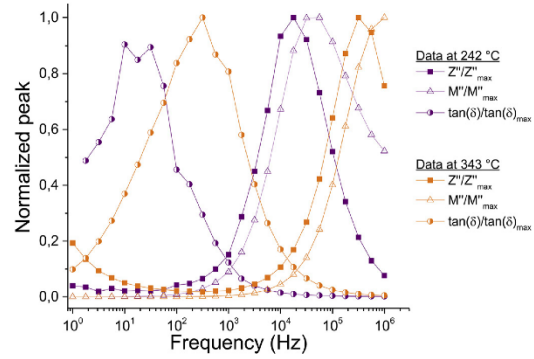


Fig. 13. Frequency dependence of normalized peaks, $Z''(\omega)/Z''_{max}$, $M''(\omega)/M''_{max}$ and $\tan \delta(\omega)/\tan \delta_{max}$ for the GC sample at 242 °C and 343 °C.

continuous increase of conductivity with increasing frequency. The linear dependence of dc conductivity on temperature as plotted in Arrhenius coordinates suggests an ionic conduction process mainly due to alkali ion mobility through the glass matrix. The Summerfield representation of conductivity data results in a single master curve indicating a temperature independent relaxation processes. The dielectric modulus formalism was used to avoid electrode polarization contribution and to give a better understanding of ion transport and relaxation mechanisms in the borosilicate glass ceramic studied. The frequency dependence of real and imaginary parts of the dielectric modulus suggests that charge carriers are mobile over long-range distances at low frequency, while at higher frequencies charge carriers are confined to potential wells and mobile over short-range distances. The normalized $M''(\omega)$ plot results in a single master curve and confirms the occurrence of a temperature independent process. The incomplete overlapping of $M''(\omega)$ and $Z''(\omega)$ relaxation peaks indicates that two conduction mechanisms exist, and the similar values of activation energy for modulus and conductivity highlight the fact that conduction and relaxation processes are due to mobile cation displacements.

Finally, from a practical point of view, the complex glass-ceramic sample studied in this work shows appropriate electrical and dielectric behaviour regarding the CCIM process. Indeed, whatever

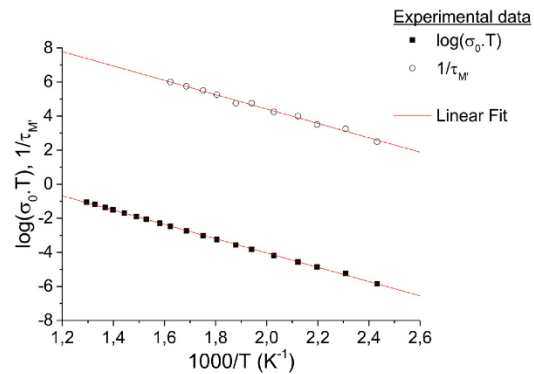


Fig. 14. Temperature dependence of the inverse of relaxation times obtained from the peak frequencies of M'' spectra (open circles) and conductivity (black squares).

the temperature, at frequencies close to that of the process (around 300 kHz), the total loss of energy illustrated through $\tan \delta$, shows very small value. In these conditions, the present glass ceramic may be considered as a good insulator insuring a total protection of the crucible wall and allowing an efficient working of the CCIM process for HLW vitrification.

Acknowledgements

The authors thank the CEA, ORANO and EDF for their financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>.

References

- [1] T. Abe, Borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (11) (1952) 284–299.
- [2] U. Bauer, et al., Structural investigation of hydrous sodium borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 465 (2017) 39–48.
- [3] B. Cochain, et al., Dynamics of iron-bearing borosilicate melts: effects of melt structure and composition on viscosity, electrical conductivity and kinetics of redox reactions, *J. Non-Cryst. Solids* 373 (2013) 18–27.
- [4] P. Lv, et al., Composition dependence of mechanical property changes in electron irradiated borosilicate glasses, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 405 (2017) 61–66.
- [5] S. Gin, et al., An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass, *Mater. Today* 16 (6) (2013) 243–248.
- [6] G. Sugilal, P. Sengar, Cold crucible induction melting technology for vitrification of high level waste: development and status in India, in: *Proceedings of the Waste Management 2008 Conference*, Phoenix, USA, 2008.
- [7] M.J. Song, The vitrified solution, *Nucl. Eng. Int.* 48 (583) (2003), 22–4.
- [8] I. Sobolev, Vitrification of radioactive waste by high-frequency inductive melting in a cold crucible, *Phys. Chem. Mater. Treat.* (1994) 4–5.
- [9] J.D. Vienna, Nuclear waste vitrification in the United States: recent developments and future options, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (3) (2010) 309–321.
- [10] P. Kluváněk, et al., Investigation of the conductivity of the lithium borosilicate glass system, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (18–21) (2007) 2004–2007.
- [11] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Ann. Biomed. Eng.* 20 (3) (1992) 289–305.
- [12] A. Grandjean, et al., Effect of composition on ionic transport in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (26–27) (2006) 2731–2736.
- [13] C. Simonnet, et al., Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (5) (2003) 2805–2810.
- [14] S.K. Arya, et al., Frequency independent low-k lithium borate nanocrystalline glass ceramic and glasses for microelectronic applications, *J. Mater. Chem. C* 4 (15) (2016) 3328–3336.
- [15] R. Pflieger, et al., Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *J. Nucl. Mater.* 389 (3) (2009) 450–457.
- [16] R. Pflieger, et al., Electrical conductivity of RuO_2 -borosilicate glasses: effect of the synthesis route, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (7) (2009) 1560–1566.
- [17] T. Sugawara, et al., Partitioning of rhodium and ruthenium between Pd-Rh-Ru and $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ solid solutions in high-level radioactive waste glass, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 590–596.
- [18] C. Simonnet, et al., Electrical behavior of platinum-group metals in glass-forming oxide melts, *J. Nucl. Mater.* 336 (2–3) (2005) 243–250.
- [19] L. Jacoutot, et al., Strategy of coupling to model physical phenomena within molten glass bath heated by direct induction, *Compel-the Int. J. Comput. Math. Electr. Electron. Eng.* 27 (2) (2008) 369–376.
- [20] E. Sauvage, et al., Numerical simulation of vitrification processes: glass homogeneity by gas bubbling study, *Procedia Chemistry* 7 (2012) 593–598.
- [21] P. Leroy, et al., Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads, *J. Colloid Interface Sci.* 321 (1) (2008) 103–117.
- [22] H. Vinegar, M. Waxman, Induced polarization of shaly sands, *Geophysics* 49 (8) (1984) 1267–1287.
- [23] D. Caurant, et al., Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (3) (2007) 774–783.
- [24] N. Chouard, et al., Effect of MoO_3 , Nd_2O_3 and RuO_2 on the Crystallization of Soda-lime Aluminoborosilicate Glasses, 2014.
- [25] N. Chouard, et al., Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (14) (2011) 2752–2762.
- [26] E. Nicoleau, et al., Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 427 (2015) 120–133.
- [27] K.B. Patel, et al., Impacts of composition and beta irradiation on phase separation in multiphase amorphous calcium borosilicates, *J. Non-Cryst. Solids* 473 (2017) 1–16.
- [28] S. Schuller, et al., Liquid–liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2) (2011) 447–454.
- [29] M.M. Gomma, et al., Electrical and mechanical properties of alkali barium titanium aluminoborosilicate glass-ceramics containing strontium or magnesium, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (6) (2009) 507–516.
- [30] O.P. Thakur, et al., Electrical characterization of strontium titanate borosilicate glass ceramics system with bismuth oxide addition using impedance spectroscopy, *Mater. Chem. Phys.* 78 (3) (2003) 751–759.
- [31] F.A. Medina, et al., Dielectric properties of reduced heterogeneous silica-titania glasses, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (4) (2010) 358–367.
- [32] K. Asami, Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, *Prog. Polym. Sci.* 27 (8) (2002) 1617–1659.
- [33] T. Prodromakis, C. Papavassiliou, Engineering the maxwell–wagner polarization effect, *Appl. Surf. Sci.* 255 (15) (2009) 6989–6994.
- [34] R.J. Charles, Some structural and electrical properties of lithium silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 46 (5) (1963) 235–238.
- [35] D.L. Kinser, L.L. Hench, Electrode polarization in alkali silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (12) (1969) 638–641.
- [36] A. Prasad, A. Basu, Dielectric and impedance properties of sintered magnesium aluminum silicate glass-ceramic, *J. Adv. Ceram.* 2 (1) (2013) 71–78.
- [37] S.S. Gundale, et al., Study of electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ glasses and glass-ceramics, *Solid State Ionics* 298 (2016) 57–62.
- [38] Q. Xu, et al., Effect of oxygen-ion motion on dielectric properties of $\text{Ba}_0.6\text{Sr}_0.4\text{TiO}_3$ thick films, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 99–105.
- [39] R.V. Barde, et al., AC conductivity and dielectric relaxation in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Asian Ceram. Soc.* 3 (1) (2015) 116–122.
- [40] A. Bhide, K. Hariharan, Sodium ion transport in $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ glasses, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2) (2007) 213–221.
- [41] I. Maia, Electrical conductivity and relaxation frequency of lithium borosilicate glasses, *Solid State Ionics* 168 (1–2) (2004) 87–92.
- [42] A. Ghosh, D. Chakravorty, Electrical conduction in some sol-gel silicate glasses, *Phys. Rev. B* 48 (8) (1993) 5167–5171.
- [43] B. Shanmugavelu, V.V. Ravi Kanth Kumar, Thermal, structural and electrical studies of bismuth zinc borate glasses, *Solid State Sci.* 20 (2013) 59–64.
- [44] K. Majhi, et al., Electrical transport characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, *Ionics* 19 (1) (2012) 99–104.
- [45] R. Punia, et al., Hopping conduction in bismuth modified zinc vanadate glasses: an applicability of Mott's model, *J. Appl. Phys.* 112 (11) (2012) 113716.
- [46] P. Muralidharan, et al., AC conductivity and electrical modulus studies on lithium vanadophosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (1) (2007) 125–131.
- [47] A.K. Jonscher, Universal dielectric response, *Nature* 267 (5613) (1977) 673–679.
- [48] D.L. Sidebottom, et al., Two contributions to the ac conductivity of alkali oxide glasses, *Phys. Rev. Lett.* 74 (25) (1995) 5068–5071.
- [49] P.W. Angel, et al., Thermal history effects on electrical relaxation and conductivity for potassium silicate glass with low alkali concentrations, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (3) (1995) 277–289.
- [50] S. Summerfield, Universal low-frequency behaviour in the a.c. hopping conductivity of disordered systems, *Phil. Mag. B* 52 (1) (1985) 9–22.
- [51] B. Roling, et al., Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: new information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses, *Phys. Rev. Lett.* 78 (11) (1997) 2160–2163.
- [52] C. Cramer, et al., Ion dynamics in mixed alkali glasses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (14) (2002) 3214–3218.
- [53] K. Otto, M.E. Milberg, Ionic conduction in alkali and Thallium silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (6) (1968), 326–8.
- [54] M.L.F. Nascimento, Test of the Anderson-Stuart model and correlation between free volume and the 'universal' conductivity in sodium silicate glasses, *J. Mater. Sci.* 42 (11) (2007) 3841–3850.
- [55] M.L.F. Nascimento, S. Watanabe, "Universal" curve of ionic conductivities in binary alkali borate glasses, *J. Mater. Sci.* 40 (16) (2005) 4423–4425.
- [56] M.L.F. Nascimento, N.O. Dantas, Anderson-stuart model of ionic conductors in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses, *Ciência Engenharia/Sci. Eng. J.* 12 (1) (2003) 7–13.
- [57] M. Neyret, et al., Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, *J. Non-Cryst. Solids* 410 (Supplement C) (2015) 74–81.
- [58] J.L. Souquet, et al., A single microscopic approach for ionic transport in glassy and polymer electrolytes, *Solid State Ionics* 70–71 (1994) 337–345.
- [59] A. Moguš-Milanković, et al., Electronic relaxation in zinc iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (27) (2007) 2659–2666.
- [60] S. Duhan, et al., Dielectric properties and conductivity enhancement on heat treatment of bismuth silicate glasses containing TiO_2 , *Phys. B Condens. Matter* 404 (12–13) (2009) 1648–1654.
- [61] A. Sheoran, et al., Impedance spectroscopy and dielectric relaxation in alkali tungsten borate glasses, *J. Alloy. Comp.* 475 (1–2) (2009) 804–809.
- [62] A. Cizman, et al., The effect of Fe on the structure and electrical conductivity of sodium borosilicate glasses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (34) (2017) 23318–23324.
- [63] M.A. Fersi, et al., Impedance, AC conductivity and dielectric behavior Adenium Trichloromercurate (II), *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 83 (2016) 306–313.
- [64] G.V. Jagadeesha Gowda, et al., Ionic conductivity of praseodymium doped silver-borate glasses, *J. Alloy. Comp.* 620 (2015) 192–196.

- [65] A. Daidouh, et al., Structure determination of the new layered compound $\text{Cs}_2\text{TiP}_2\text{O}_8$ and ionic conductivity of $\text{Cs}_2\text{MP}_2\text{O}_8$ (M=Ti, V), *Solid State Ionics* 104 (3) (1997) 285–294.
- [66] A. Dutta, et al., Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda–lime–silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (33) (2008) 3952–3957.
- [67] M.M. El-Desoky, et al., Magnetic and electrical properties of lithium borosilicate glasses containing nickel and iron oxides, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 10 (4) (1999) 279–283.
- [68] A. Yadav, et al., Electrical characterization of lithium bismuth borate glasses containing cobalt/vanadium ions, *Solid State Ionics* 312 (2017) 21–31.
- [69] R. Gerhardt, Impedance and dielectric-spectroscopy revisited - distinguishing localized relaxation from long-range conductivity, *J. Phys. Chem. Solid.* 55 (12) (1994) 1491–1506.
- [70] V.Y. Ganvir, R.S. Gedam, Effect of La_2O_3 addition on structural and electrical properties of sodium borosilicate glasses, *Mater. Res. Express* 4 (3) (2017).

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans le cadre de ce quatrième chapitre, la microstructure de reliquats de verres complexes verre de conditionnement de PF et vitrocristallin a été étudiée ainsi que leurs propriétés électriques et diélectriques. Du fait de leur composition différente et de leur morphologie complexe composée de trois strates distinctes, ces reliquats ont été étudiés séparément puis strate par strate. En contact avec les parois refroidies du creuset froid, la première strate des reliquats correspond à la fritte de verre utilisée pour le démarrage du procédé. Bien que différente en termes de composition chimique, les deux frites de verre sont homogènes et exemptes de cristallisation au niveau de leur microstructure. La deuxième strate des reliquats se situe généralement au niveau de zones où le gradient thermique est propice à la formation de cristallisations. Celles-ci sont en revanche propres à chacun des deux reliquats et dépendent de leur composition. La troisième strate constitutive de ces reliquats correspond en réalité au verre restant dans le creuset à l'issue de l'ultime coulée en conteneur. Cette strate présente alors la même composition et la même microstructure que celles du verre de la dernière coulée. Pour le verre de conditionnement de PF, il s'agit d'une matrice vitreuse homogène dans laquelle sont réparties des particules de platinoïdes sous la forme de billes alliées de PdTe et d'aiguilles de RuO₂ quant au verre vitrocristallin, cette troisième strate s'apparente à une vitrocéramique composée de phases sphériques multiphasées obtenues à l'issue d'un phénomène de démixtion (ou séparation de phase).

D'un point de vue électrique, les principales observations ayant été faites sont que tous les échantillons présentent une conductivité de type ionique thermiquement activée à l'exception de l'échantillon de la strate 3 du reliquat de verre de conditionnement de PF. En effet, pour cet échantillon, les particules insolubles formées par les platinoïdes qui le composent engendrent une conductivité dite électronique ne variant pas ou très peu avec la température et beaucoup plus élevée que la conductivité ionique des autres échantillons. Les énergies d'activation associées à ces conductivités ioniques ont montré des valeurs proches les unes des autres en accord avec des données issues de la littérature. Par ailleurs, un changement de pente observé pour la conductivité électrique de la strate 2 du reliquat de verre vitrocristallin a été attribué aux nombreuses phases cristallisées observées dans l'échantillon prélevé au niveau de cette strate. Concernant les propriétés d'isolations des reliquats de verre (ou propriétés diélectriques), il a été montré de façon générale que les échantillons présentant une conductivité de type ionique possédaient également de bonnes propriétés isolantes au contraire de l'échantillon conducteur électronique dont la conductivité statique est trop élevée. Il a également été mis en évidence des phénomènes de polarisations interfaciales de type Maxwell-Wagner dans les échantillons provenant des strates cristallisées des deux verres favorisant la diminution des pertes diélectriques. Des effets capacitifs ont été observés dans les échantillons conducteurs ioniques apparaissant à haute fréquence et plus marqués pour les basses températures. Bien que leurs amplitudes soient faibles dans les conditions de fonctionnement du procédé en creuset froid, il serait intéressant d'évaluer la contribution de ces effets dans la puissance dissipée dans ces échantillons (calculée par simulation thermo-hydraulique). Dans le cas de l'échantillon conducteur électronique, la présence d'effets capacitifs est masquée par la forte conduction statique qui valide la pertinence de négliger ces effets dans la strate 3 du reliquat de verre de conditionnement de PF.

L'étude réalisée dans ce chapitre sur les verres complexes a permis de mettre en évidence l'influence des hétérogénéités sur les propriétés électriques et diélectriques : la présence de platinoïdes fait augmenter de façon importante la conductivité statique et les phases cristallisées favorisent des phénomènes de polarisations interfaciales. Dans le but de comprendre plus précisément l'impact joué par les hétérogénéités des matériaux sur les propriétés électriques et diélectriques, des verres de compositions simplifiés représentatifs des verres complexes verre de conditionnement de PF et vitrocristallin ont été élaborés et étudiés. Les résultats de leur caractérisation et les interprétations qui en découlent sont présentés dans le chapitre suivant qui constitue le chapitre final de ce manuscrit de thèse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Jouglaard, M. Neyret, L. del Campo, M. Malki, Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic, *Journal of Nuclear Materials* 510 (2018) 27-37.
- [2] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique: application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans, 2013
- [3] J. Fournier Renaud, Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus-contexte des verres nucléaires, Université de Montpellier, 2017
- [4] T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, E. Ochi, Partitioning of rhodium and ruthenium between Pd–Rh–Ru and (Ru,Rh)O₂ solid solutions in high-level radioactive waste glass, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 590-596.
- [5] C. Simonnet, A. Grandjean, J. Phalippou, Electrical behavior of platinum-group metals in glass-forming oxide melts, *Journal of Nuclear Materials* 336(2-3) (2005) 243-250.
- [6] O. Pinet, A. Artico, T. Blisson, V. Lemaître, C. Roche, Descriptif des reliquats vitrocristallin - Note technique DTCD/SECM/2010/13, 2010.
- [7] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Paris 6, 2009
- [8] C. Cousi, Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique, Montpellier 2, 2004
- [9] K. Asami, Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, *Progress in Polymer Science* 27(8) (2002) 1617-1659.
- [10] D.L. Sidebottom, P.F. Green, R.K. Brow, Regarding the correlation of nuclear spin relaxation and electrical conductivity relaxation in ionic glasses, *The Journal of Chemical Physics* 108(14) (1998) 5870-5875.
- [11] R.V. Barde, K.R. Nemade, S.A. Waghuley, AC conductivity and dielectric relaxation in V₂O₅–P₂O₅–B₂O₃ glasses, *Journal of Asian Ceramic Societies* 3(1) (2015) 116-122.
- [12] K. El-Egili, AC conductivity of some alkali borosilicate glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8(19) (1996) 3419.
- [13] M. Malki, P. Echegut, Electrical conductivity of the CaO–SiO₂ system in the solid and the molten states, *Journal of Non-Crystalline Solids* 323(1-3) (2003) 131-136.
- [14] H. Fan, Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate en relation avec leur structure, Université d'Orléans, 2017
- [15] P. Kluvánek, R. Klement, M. Karáčoň, Investigation of the conductivity of the lithium borosilicate glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353(18-21) (2007) 2004-2007.
- [16] A. Sheoran, S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V.P. Seth, Impedance spectroscopy and dielectric relaxation in alkali tungsten borate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 475(1-2) (2009) 804-809.
- [17] A. Bhide, K. Hariharan, Sodium ion transport in NaPO₃–Na₂SO₄ glasses, *Materials Chemistry and Physics* 105(2) (2007) 213-221.
- [18] F.A. Medina, E. Furman, M.T. Lanagan, Dielectric Properties of Reduced Heterogeneous Silica-Titania Glasses, *International Journal of Applied Glass Science* 1(4) (2010) 358-367.
- [19] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Effect of composition on ionic transport in SiO₂-B₂O₃-Na₂O glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(26-27) (2006) 2731-2736.
- [20] A. Grandjean, M. Malki, V. Montouillout, F. Debruycker, D. Massiot, Electrical conductivity and ¹¹B NMR studies of sodium borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(15-16) (2008) 1664-1670.
- [21] I. Kashif, S.A. Rahman, A.A. Soliman, E.M. Ibrahim, E.K. Abdel-Khalek, A.G. Mostafa, A.M. Sanad, Effect of alkali content on AC conductivity of borate glasses containing two transition metals, *Physica B: Condensed Matter* 404(21) (2009) 3842-3849.

- [22] S. Duhan, S. Sanghi, A. Agarwal, A. Sheoran, S. Rani, Dielectric properties and conductivity enhancement on heat treatment of bismuth silicate glasses containing TiO₂, *Physica B: Condensed Matter* 404(12-13) (2009) 1648-1654.
- [23] A. Dutta, T.P. Sinha, P. Jena, S. Adak, Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda–lime–silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(33) (2008) 3952-3957.
- [24] M.M. Gomaa, H.A. Abo-Mosallam, H. Darwish, Electrical and mechanical properties of alkali barium titanium alumino borosilicate glass-ceramics containing strontium or magnesium, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 20(6) (2008) 507-516.
- [25] J.-P. Manceau, Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008
- [26] R.J. Charles, Some Structural and Electrical Properties of Lithium Silicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 46(5) (1963) 235-238.
- [27] C. Simonnet, A. Grandjean, Mixed ionic and electronic conductivity of RuO₂–glass composites from molten state to glassy state, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(19-20) (2005) 1611-1618.
- [28] R. Pflieger, M. Malki, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, Electrical Conductivity of RuO₂-Borosilicate Glasses: Effect of the Synthesis Route, *Journal of the American Ceramic Society* 92(7) (2009) 1560-1566.
- [29] H. Jena, R. Asuvathraman, K.V.G. Kutty, P.R.V. Rao, Comparison of electrical conductivity and thermal properties of borosilicate glass with and without simulated radioactive waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115(1) (2014) 367-374.
- [30] G. Pike, C. Seager, Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors, *Journal of Applied Physics* 48(12) (1977) 5152-5169.
- [31] K. Otto, M.E. Milberg, IONIC CONDUCTION IN ALKALI AND THALLIUM SILICATE GLASSES, *Journal of the American Ceramic Society* 51(6) (1968) 326-&.
- [32] M.L.F. Nascimento, Test of the Anderson-Stuart model and correlation between free volume and the 'universal' conductivity in sodium silicate glasses, *Journal of Materials Science* 42(11) (2007) 3841-3850.
- [33] M.L.F. Nascimento, N.O. Dantas, Anderson-stuart model of ionic conductors in Na₂O-SiO₂ glasses, *Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal* 12(1) (2003) 7-13.
- [34] M.L.F. Nascimento, S. Watanabe, "Universal" curve of ionic conductivities in binary alkali borate glasses, *Journal of Materials Science* 40(16) (2005) 4423-4425.
- [35] M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki, Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, *Journal of Non-Crystalline Solids* 410(Supplement C) (2015) 74-81.
- [36] S. Dahiya, R. Punia, A. Singh, A.S. Maan, S. Murugavel, DC Conduction and Electric Modulus Formulation of Lithium-Doped Bismuth Zinc Vanadate Semiconducting Glassy System, *Journal of the American Ceramic Society* 98(9) (2015) 2776-2783.
- [37] R. Punia, R.S. Kundu, M. Dult, S. Murugavel, N. Kishore, Temperature and frequency dependent conductivity of bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system, *Journal of Applied Physics* 112(8) (2012) 083701.
- [38] R. Punia, R.S. Kundu, S. Murugavel, N. Kishore, Hopping conduction in bismuth modified zinc vanadate glasses: An applicability of Mott's model, *Journal of Applied Physics* 112(11) (2012) 113716.
- [39] A. Ghosh, D. Chakravorty, Electrical conduction in some sol-gel silicate glasses, *Physical Review B* 48(8) (1993) 5167-5171.
- [40] B. Shanmugavelu, V.V. Ravi Kanth Kumar, Thermal, structural and electrical studies of bismuth zinc borate glasses, *Solid State Sciences* 20 (2013) 59-64.
- [41] K. Majhi, R. Vaish, G. Paramesh, K.B.R. Varma, Electrical transport characteristics of ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses, *Ionics* 19(1) (2012) 99-104.

- [42] P. Muralidharan, N. Nallamuthu, I. Prakash, N. Satyanarayana, M. Venkateswarlu, AC Conductivity and Electrical Modulus Studies on Lithium Vanadophosphate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 90(1) (2007) 125-131.
- [43] S.K. Arya, S.S. Danewalia, K. Singh, Frequency independent low-k lithium borate nanocrystalline glass ceramic and glasses for microelectronic applications, *J. Mater. Chem. C* 4(15) (2016) 3328-3336.
- [44] R.W. Sillars, The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes, *Institution of Electrical Engineers - Proceedings of the Wireless Section of the Institution* 12(35) (1937) 139-155.
- [45] M. Dult, R.S. Kundu, J. Hooda, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, Temperature and frequency dependent conductivity and electric modulus formulation of manganese modified bismuth silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 423-424 (2015) 1-8.
- [46] M. Pant, D.K. Kanchan, N. Gondaliya, Transport properties and relaxation studies in BaO substituted Ag₂O–V₂O₅–TeO₂ glass system, *Materials Chemistry and Physics* 115(1) (2009) 98-104.
- [47] W.J.T. van Gemert, H.M.J.M. van Ass, J.M. Stevels, Internal friction and dielectric losses of mixed alkali borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 16(2) (1974) 281-293.
- [48] K.W. Wagner, The physical nature of the electrical breakdown of solid dielectrics, *Journal of the American Institute of Electrical Engineers* 41(12) (1922) 1034-1044.

CHAPITRE V.

EFFETS DE L'AJOUT DE MOO₃ ET DE RUO₂ DANS DES VERRES BOROSILICATES

SOMMAIRE

V.1. INFLUENCE DE L'AJOUT DE MOLYBDENE SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES VERRES – SERIE M_x	159
V.1.i. Caractérisations microstructurales des échantillons	159
V.1.i.a) Etude des verres coulés sur plaque – refroidissement à $\sim 10^3$ °C.min ⁻¹	164
➤ Analyse des échantillons CP par diffraction des rayons X	164
➤ Observations des échantillons CP par microscopie électronique à balayage	166
V.1.i.b) Etude des verres refroidis lentement	169
➤ Analyse des échantillons RLT par diffraction des rayons X	169
➤ Observations des échantillons RLT par microscopie électronique à balayage	170
V.1.ii. Caractérisations électriques des échantillons	173
V.1.ii.a) Evolution des propriétés électriques	173
V.1.ii.b) Evolution des propriétés diélectriques.	183
➤ Etude de la permittivité diélectrique et de l'angle de pertes.....	183
➤ Etude du module diélectrique.....	188
V.2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE RUTHENIUM SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES VERRES – SERIE R_x	191
V.2.i. Caractérisations microstructurales des échantillons	191
V.2.i.a) Analyses visuelles, microscopiques et cristallographiques.....	191
V.2.i.b) Réflexion sur la formation et l'évolution des bulles	195
➤ Origine des bulles dans les échantillons de verre de la série R _x	195
➤ Comportement des bulles au sein des échantillons de verres de la série R _x	197
V.2.ii. Caractérisations électriques des échantillons	199
V.2.ii.a) Propriétés électriques à basse température (T<T _g)	199
V.2.ii.b) Propriétés électriques à haute température (T>T _g).....	202
V.2.ii.c) Propriétés électriques locales	207
CONCLUSION DU CHAPITRE V	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	216

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure V-1. Courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétrique de l'échantillon $M_{3,0}$	162
Figure V-2. Thermogrammes d'analyse thermique différentielle des verres de la série M_x CP	163
Figure V-3. Diffractogramme de l'échantillon $M_{3,0}$ obtenu après un refroidissement par coulée sur plaque. L'indexation des pics de diffraction de cet échantillon a permis de mettre en évidence la présence des phases $CaMoO_4$ (fiches JCPDS n° :00-029-0351) et Na_2MoO_4 (fiches JCPDS n° :04-010-8840).....	165
Figure V-4. Diffractogrammes des échantillons de verres de la série M_x obtenus après un refroidissement par coulée sur plaque.	165
Figure V-5. Spectres EDS obtenus sur l'échantillon $M_{1,5}$ CP au niveau de la matrice (en rouge) et d'une des hétérogénéités observées (en bleu)	167
Figure V-6. Mosaïque de 100 images acquises sur l'échantillon $M_{5,0}$ CP	168
Figure V-7. Evolution du pourcentage surfacique de cristallisation en fonction de la concentration molaire en oxyde de molybdène dans les échantillons obtenus par coulée sur plaque.	169
Figure V-8. Diffractogrammes des échantillons de verres de la série M_x obtenus par un refroidissement lent	170
Figure V-9. Spectres EDS obtenus sur l'échantillon $M_{1,4}$ RLT au niveau de la matrice (en rouge) et d'une des hétérogénéités observées (en gris)	172
Figure V-10. Evolution du pourcentage surfacique de cristallisation avec la teneur en MoO_3 des échantillons refroidis lentement	172
Figure V-11. Evolution des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de la conductivité électrique complexe des verres $M_{3,0}$ (au-dessus) et $M_{15,0}$ (en dessous) obtenus par refroidissement lent en fonction de la fréquence pour différentes températures. Les ajustements réalisés sur σ' par la loi Jonscher sont également présentés en pointillés. ..	175
Figure V-12. Evolution avec la température, de la pulsation critique ω_c (a) et l'exposant s (b) obtenus par ajustement des courbes de $\sigma'(\omega)$ pour quelques verres de la série M_x RLT.	175
Figure V-13. Diagrammes de Nyquist (Cole-Cole) des échantillons $M_{3,0}$ (au-dessus) et $M_{15,0}$ (en dessous) obtenus par refroidissement lent et agrandissements des zones haute température.....	178
Figure V-14. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} de l'échantillon $M_{3,0}$ obtenu par refroidissement lent et de l'ajustement linéaire correspondant	179
Figure V-15. Diagramme d'Arrhenius des verres M_x obtenus après un refroidissement rapide par coulée sur plaque (CP). Les droites en pointillés représentent les ajustements des données expérimentales.....	180
Figure V-16. Diagramme d'Arrhenius des verres M_x obtenus après un refroidissement lent (RLT). Les droites en pointillés représentent les ajustements des données expérimentales.	180
Figure V-17. Comparaison des courbes de conductivités du verre complémentaire $M_{15,0}$ bis avec les verres M_0 et $M_{15,0}$ pour les deux scénarios de refroidissement (coulée sur plaque à gauche) et refroidissement lent (à droite). Les ajustements linéaires sont reportés en pointillés sur ces graphiques.	181
Figure V-18. Evolution de l'énergie d'activation des verres M_x obtenus par refroidissement lent (■) et par coulée sur plaque (○) en fonction de la teneur en oxyde de molybdène MoO_3 (échelle du bas) et en oxyde de sodium Na_2O (échelle du haut). Les énergies d'activation	

obtenues par Grandjean et al. [17] sur des verres ternaires du système SiO ₂ – B ₂ O ₃ – Na ₂ O sont reportées à titre de comparaison (★) et tracées en fonction de la teneur en oxyde de sodium Na ₂ O.....	182
Figure V-19. Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative complexe en fonction de la fréquence à différentes températures pour l'échantillon M _{3,0} RLT (en haut) et M _{15,0} RLT (en bas).....	184
Figure V-20. Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences des échantillons M _{3,0} (à gauche) et M _{15,0} (à droite) obtenus à la suite d'un refroidissement lent en température.....	185
Figure V-21. Evolution de ϵ' mesurée à 600 K en fonction de la fréquence pour quelques-uns des échantillons de la série M _x obtenus par coulée sur plaque (à gauche) et par refroidissement lent (à droite).....	186
Figure V-22. Evolution de $\epsilon r'$ (à gauche) et $\epsilon r''$ (à droite) à différentes températures pour une fréquence de 100 kHz en fonction de la concentration en MoO ₃ dans les verres obtenus par coulée sur plaque	186
Figure V-23. Evolution de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ des échantillons M _{3,0} et M _{15,0} RLT à différentes températures en fonction de la fréquence. La plupart des bruits parasites et des points de mesures erronés ont été supprimés afin d'éclaircir le graphique.....	187
Figure V-24. Evolution de $\tan \delta$ avec la concentration en oxyde de molybdène à 100 kHz et à différentes températures. Les valeurs prises par $\tan \delta$ sont représentées dans une échelle logarithmique sur le graphique de droite pour permettre une meilleure visualisation de ses variations.....	188
Figure V-25. Evolution en fonction de la fréquence des parties réelles et imaginaires du module diélectrique complexe pour l'échantillon M _{3,0} RLT à différentes températures .	189
Figure V-26. Evolution des parties réelles (M') (au-dessus) et imaginaire (M'') (en dessous) du module diélectrique en fonction de la fréquence pour quelques échantillons de verre de la série M _x obtenus par coulée sur plaque (à gauche) et par refroidissement lent (à droite). Ces graphiques montrent les résultats obtenus pour une température de 600 K.	190
Figure V-27. Clichés MEB de l'échantillons de la série R _{s,0} acquis à un grossissement x1000	193
Figure V-28. (a) Image MEB obtenue sur l'échantillon R _{2,2} mettant en évidence les particules de RuO ₂ en gris clair au sein de la matrice vitreuse en gris foncé. (b) Spectres EDS correspondant aux pointés identifiés sur l'image MEB.....	194
Figure V-29. Diffractogrammes des échantillons de la série R _x . L'indexation des pics de diffraction de cet échantillon a permis de mettre en évidence la présence de la phase RuO ₂ (fiches JCPDS n° : 00-043-1027).....	195
Figure V-30. Evolution du rapport redox entre Ru ⁰ et RuO ₂ en fonction de la fugacité en oxygène pour différentes températures [55]	196
Figure V-31. Chemin de solidification du ruthénium issu du logiciel Thermo-Calc	196
Figure V-32. Comparaison de la densité théorique (—) basée sur la loi des mélanges et de la densité mesurée expérimentalement (■) des échantillons de la série R _x . Les traits en pointillés représentent une ligne directrice pour les yeux correspondant à une évolution linéaire de la densité des composites avec la concentration en RuO ₂ selon la formule suivante : $d_{composite} = x_{RuO2} \times d_{RuO2}$	198
Figure V-33. Diagramme d'impédance de l'échantillon R _{1,5}	199
Figure V-34. Diagramme d'impédance de l'échantillon R _{8,0}	200
Figure V-35. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de la conductivité statique des échantillons de la série R _x	201
Figure V-36. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en oxyde de ruthénium x_{RuO2} pour les échantillons de la série R _x de cette étude (en bleu). Ces valeurs sont comparées aux résultats obtenus par R. Pflieger et al. sur des composites verres-RuO ₂ (en rouge) [49].	202

Figure V-37. Diagrammes d'impédance des verres de la série R_x à 510 °C (à gauche) et à 1100 °C (à droite).....	202
Figure V-38. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} des échantillons de la série R_x mesurée à haute température sur la gamme 400-1200 °C.....	203
Figure V-39. Mise en commun des données de conductivité électrique obtenue à basse température sur échantillons à l'état solide et à haute température sur échantillons à l'état liquide.	204
Figure V-40. Evolution de la conductivité électrique à 1200 °C en fonction de la fraction volumique de RuO_2 dans les échantillons de la série R_x	205
Figure V-41. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} des échantillons de la série R_x mesurée à haute température sur la gamme 400-1200 °C pour un cycle entier de mesure mettant en évidence un phénomène d'hystérésis.	206
Figure V-42. Agrandissement de la courbe de conductivité statique obtenue pour l'échantillon $R_{8,0}$ en Figure V-41 et schéma explicatif du phénomène de dissolution-précipitation au niveau des particules de RuO_2 . Sur ce schéma, les particules de RuO_2 sont représentées par des disques gris foncé, le ruthénium ayant reprécipité en périphérie des particules est représenté par des cercles gris clair remplis de motifs et le contraste de la matrice témoigne de la présence de ruthénium dissous en plus ou moins grande quantité (le contraste plus foncé correspondant à une concentration en ruthénium dissous plus importante).	207
Figure V-43. (a)-Profils paraboliques des fréquences de résonance obtenues pour différents H_{lift} sur un échantillon de verre R_0 . (b)-Evolution du coefficient de courbure correspondant en fonction de la distance pointe-échantillon ($\delta_{z1} + H_{lift}$). Pour rappel, δ_{z1} correspond à la hauteur du micro-levier lors du premier passage et H_{lift} correspond à la hauteur supplémentaire à laquelle le micro-levier a été relevé pour le second passage (voir Chapitre III).	208
Figure V-44. (a)-Comparaison de l'évolution du coefficient de courbure en fonction de la distance pointe-échantillon entre l'échantillon R_0 et l'échantillon de référence en or. (b)-Comparaison de l'évolution du coefficient de courbure en fonction de la distance pointe-échantillon entre la matrice et des zones enrichies en platinoïdes de l'échantillon $R_{14,0}$..	209
Figure V-45. Comparaison des coefficients de courbure entre les verres de la série R_x déterminés au niveau de la matrice vitreuse.	209
Figure V-46. Evolution de l'intensité en fonction de la tension appliquée au niveau de deux grosses particules de platinoïde repérées dans l'échantillon $R_{14,0}$	210
Figure V-47. (a) Schéma représentatif du système modélisé et (b) zoom sur la zone pointe-échantillon	211
Figure V-48. Exemple de résultat de potentiel électrique obtenu par simulation pour une tension appliquée de 5 V et une distance pointe-échantillon de 90 nm.	212
Figure V-49. Courbes de la variation de $a\Delta_{f0}$ en fonction de la distance pointe-échantillon obtenues sur un échantillon en or expérimentalement (♦) et par simulation pour différents rayons de pointe (lignes courbées).....	212
Figure V-50. Courbes de la variation de $a\Delta_{f0}$ en fonction de la distance pointe-échantillon obtenues sur l'échantillon $R_{1,5}$ expérimentalement (◐) et par simulation sur un échantillon de 400 μm d'épaisseur pour différentes permittivité diélectrique ϵ_r (lignes courbées).....	213

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau V-1. Photographies de quelques échantillons CP et RLT de la série M_x de formule générale : $x \text{ MoO}_3 - (1 - x) (66,5 \text{ SiO}_2 - 14,07 \text{ Na}_2\text{O} - 10,77 \text{ B}_2\text{O}_3 - 8,66 \text{ CaO})$.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau V-2. Récapitulatif des températures d'apparition des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation suivant la teneur en MoO_3 dans les verres. Ces températures ont été identifiées par des analyses de viscosimétrie (démixtion) et de spectroscopie Raman in situ en température (cristallisation) [1].....</i>	<i>164</i>
<i>Tableau V-3. Clichés MEB de différents échantillons de la série M_x CP (grossissement x 5000).....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau V-4. Clichés MEB de différents échantillons de la série M_x RLT (grossissement x 2000).....</i>	<i>170</i>
<i>Tableau V-5. Valeurs des énergies d'activations $E_{a\omega}$ associées aux sauts des ions obtenues à partir des ajustements linéaires de la Figure V-12-(a) pour les verres de la série M_x RLT étudiés.....</i>	<i>176</i>
<i>Tableau V-6. Comparaison des valeurs des énergies d'activations ($E_{a\omega}$) et ($E_{a\sigma}$) obtenues à partir des ajustements linéaires des Figure V-12-(a) et Figure V-16 pour quelques verres de la série M_x RLT étudiés.....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau V-7. Photographies des échantillons de la série R_x</i>	<i>191</i>
<i>Tableau V-8. Clichés MEB de différents échantillons de la série R_x (grossissement x100)</i>	<i>192</i>
<i>Tableau V-9. Résultats de densité déterminée avant et après mesures de conductivité électrique et fraction massique en RuO_2 calculée pour l'ensemble des verres de la série R_x.</i>	<i>197</i>
<i>Tableau V-10. Valeur des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels des échantillons de la série R_x.</i>	<i>200</i>

Au cours de ce cinquième chapitre sont présentés les résultats des caractérisations effectuées sur des échantillons de verres simplifiés à 4 oxydes (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-CaO) auxquels a été ajouté soit de l'oxyde de molybdène (série M_x) soit de l'oxyde de ruthénium (série R_x). Ils permettent d'étudier l'influence de l'ajout de ces oxydes sur la microstructure et les propriétés électriques et ainsi d'apporter des éléments de réponses complémentaires aux résultats acquis sur les reliquats de verres complexes présentés dans le chapitre précédent. La série M_x, permettant de simuler en partie un verre complexe vitrocristallin, est dans un premier temps étudiée. Des caractérisations microstructurales (MEB, DRX, ATD/ATG) sont réalisées afin d'observer l'évolution de la microstructure des échantillons de cette série en fonction de l'ajout de molybdène ainsi que du scénario de refroidissement subi suite à leur élaboration. La spectroscopie d'impédance électrochimique a ensuite été utilisée pour déterminer l'impact des variations de compositions et de microstructure sur les propriétés électriques et diélectriques des échantillons à l'état solide de cette série. Dans un second temps, la série R_x représentative d'un verre de conditionnement de PF, permet l'étude des variations de ces mêmes propriétés avec un approfondissement des interprétations grâce à des mesures complémentaires de densité, des calculs thermodynamiques ainsi que des mesures électriques locales par microscopie en champ proche. Des mesures d'impédance à haute température (à l'état fondu) ont également été réalisées permettant de couvrir toute la gamme de température retrouvée dans le procédé du creuset froid.

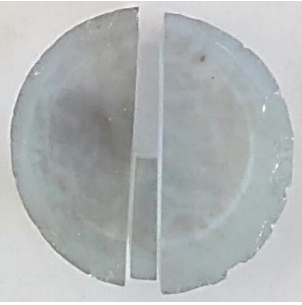
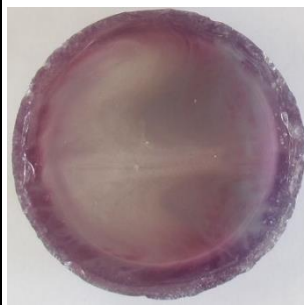
V.1. Influence de l'ajout de molybdène sur la structure et les propriétés électriques des verres – série M_x

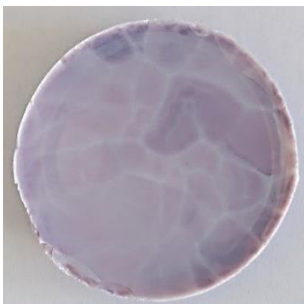
Dans cette première partie, la microstructure puis les propriétés électriques et diélectriques des échantillons de la série M_x sont présentées en fonction de différents paramètres. Cette série, censée être représentative d'un verre complexe vitrocristallin en termes de composition, a été conçue dans le but d'améliorer la compréhension des comportements électriques particuliers observés dans le chapitre précédent sur les strates de reliquat. L'étude s'est en particulier consacrée à la strate 3 constitutive du reliquat du fait de sa microstructure particulière. La présence d'hétérogénéités formées principalement par des molybdates a logiquement orienté le choix vers l'incorporation d'oxyde de molybdène dans une matrice de verre à 4 oxydes notée M₀ de formule chimique 66,5 SiO₂-14,07 Na₂O-10,77 B₂O₃-8,66 CaO (% mol.). Tout d'abord, la microstructure de ces échantillons est décrite puis interprétée en fonction de leur composition et du scénario subi au cours de leur refroidissement. Des analyses thermiques par ATD/ATG permettent de déterminer les températures de transition vitreuse des échantillons puis des observations par microscopie électronique à balayage et des caractérisations par DRX donnent des informations sur les phases formées ainsi que leur nature. La microscopie électronique à balayage a également été utilisée dans le but d'acquérir des mosaïques d'images à partir desquelles un traitement particulier permet d'extraire des informations intéressantes telles qu'un pourcentage surfacique de cristallisation ou une distribution de la taille des cristaux formés. A partir des données relatives à leur microstructure, des échantillons de verres de la série M_x, dont la formule générale est la suivante : $x \text{ MoO}_3 - (1 - x) (66,5 \text{ SiO}_2 - 14,07 \text{ Na}_2\text{O} - 10,77 \text{ B}_2\text{O}_3 - 8,66 \text{ CaO})$, sont étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique à l'état solide. L'objectif principal de ces mesures est d'expliquer les phénomènes électriques et diélectriques suite aux modifications subies par ces échantillons.

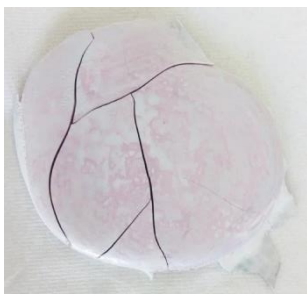
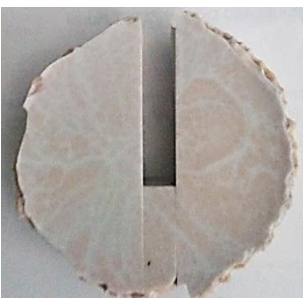
V.1.i. Caractérisations microstructurales des échantillons

Les échantillons de la série M_x ont tout d'abord été observés à l'œil nu afin d'obtenir un premier aperçu de l'état de cristallisation et permettre une rapide comparaison entre les échantillons refroidis rapidement par coulée sur plaque (nommés CP) et ceux refroidis lentement après remise au four et arrêt de celui-ci (nommés RLT). Le Tableau V-1 rassemble quelques photographies d'échantillons de la série M_x obtenues après ces deux scénarios de refroidissement.

Tableau V-1. Photographies de quelques échantillons CP et RLT de la série M_x de formule générale : $x MoO_3 - (1 - x) (66,5 SiO_2 - 14,07 Na_2O - 10,77 B_2O_3 - 8,66 CaO)$

Refroidissement	Verres		
	M_0	$M_{1,2}$	$M_{1,4}$
CP			
RLT			

Refroidissement	Verres		
	$M_{1,5}$	$M_{1,6}$	$M_{1,8}$
CP			
RLT			

Refroidissement	Verres		
	M _{2,0}	M _{3,0}	M _{10,0}
CP			
RLT			

Refroidissement	Verres
	M _{15,0}
CP	
RLT	

Ces photographies mettent en évidence des verres macroscopiquement translucides ou opaques permettant de confirmer la formation d'hétérogénéités au sein de nos verres à partir d'un certain seuil de concentration en MoO₃, différent selon le scénario de refroidissement. Pour nos verres RLT, ce seuil se situe entre 1,2 et 1,4 % molaire tandis que pour nos verres CP, il se situe entre 1,8 et 2,0 % molaire. Le seuil trouvé pour nos verres RLT est en accord avec celui de M. Magnin [1] qui avait observé, dans le cadre de sa thèse, l'apparition d'hétérogénéités entre 1,0 et 2,0 % molaire pour ses verres refroidis à 1 °C.min⁻¹ (équivalents à nos verres RLT). Aucune donnée n'est en revanche fournie concernant ses verres refroidis à 10³ °C.min⁻¹ par coulée sur plaque (correspondant à nos échantillons CP). Cependant, le seuil correspondant à ses verres refroidis à

10^4 °C.min⁻¹ par coulée sur plaque suivi d'un étalement au pilon se situe entre 2,5 et 3,0 % molaire, soit légèrement supérieur à celui de nos verres CP ce qui s'explique par le fait que l'organisation structurale du verre liquide est figée de façon plus efficace et que la cristallisation est rendue plus difficile avec cette méthode de refroidissement.

La Figure V-1 présente les thermogrammes obtenus par ATD et ATG sur l'échantillon M_{3,0} CP lors d'une montée en température à 10 °C.min⁻¹. La courbe expérimentale ATG et la courbe lissée correspondante, respectivement en bleu clair et en bleu foncé, représentent la perte de masse. Ces deux courbes, associées à la courbe verte correspondant à la dérivée de cette perte de masse par rapport à la température, permettent de mettre en évidence trois principales zones :

- une première zone de perte de masse d'environ 0,08 % située entre la température ambiante et 600 °C correspondant principalement à la déshydratation des groupements hydroxyles (tels que des silanols, par exemple Si-OH) [2, 3].
- une zone intermédiaire dans laquelle aucune perte de masse (ou très faible) est observée
- une troisième zone de perte de masse à partir de 1000 °C correspondant probablement à l'évaporation de certaines espèces volatiles.

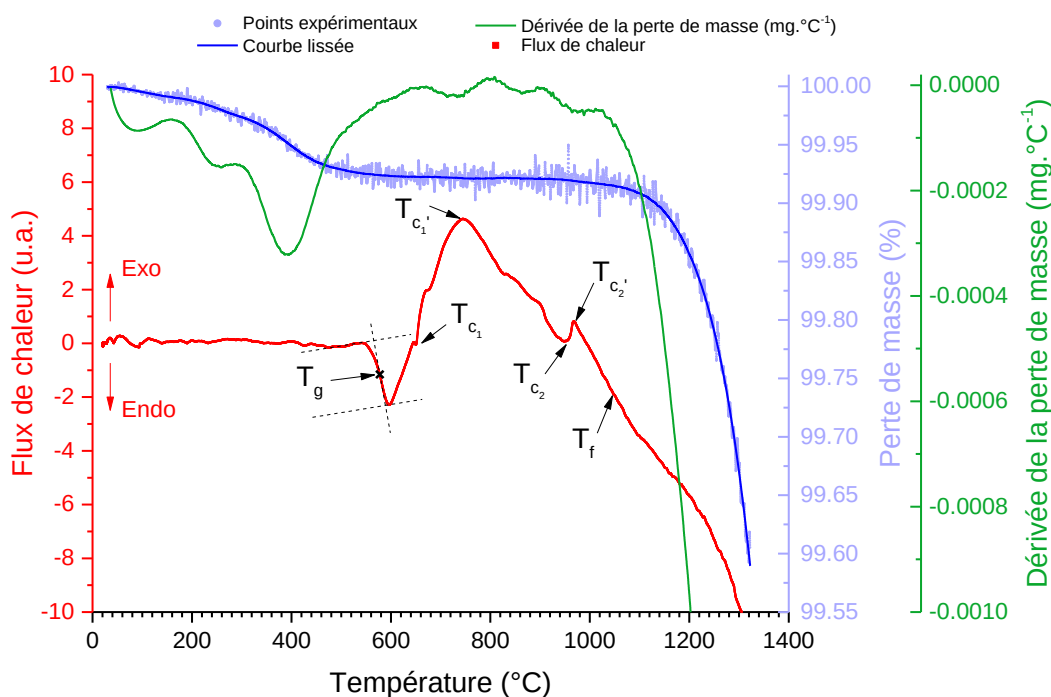


Figure V-1. Courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétrie de l'échantillon M_{3,0}.

Sur la courbe ATD associée, représentée en rouge sur la Figure V-1, la température de transition vitreuse, notée T_g , est déterminée graphiquement et correspond au point d'inflexion du premier phénomène endothermique observé (méthode des tangentes). Les autres températures, déterminées également graphiquement et repérées sur le graphique, correspondent respectivement à :

- T_{c1} et $T_{c1'}$ les températures au début et au maximum du premier pic de cristallisation (celle des phases Na₂MoO₄ voir [1])
- T_{c2} et $T_{c2'}$ les températures au début et au maximum du second pic de cristallisation (celle des phases CaMoO₄ voir [1])
- T_f la température de début de fusion

A partir des courbes ATD tracées sur le graphique de la Figure V-2, les valeurs des températures de transition vitreuse T_g pour les échantillons de la série M_x ont été déterminées. Pour l'ensemble des échantillons, ces températures sont égales à $570\text{ °C} \pm 6\text{ °C}$. Les autres températures caractéristiques étant assez difficiles à extraire de ces thermogrammes de manière précise, elles ne sont pas reportées ici.

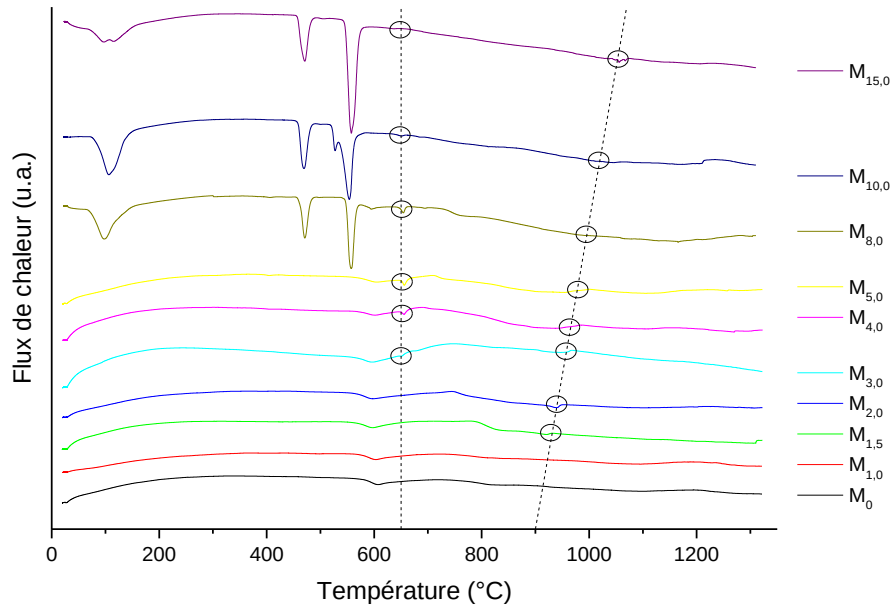


Figure V-2. Thermogrammes d'analyse thermique différentielle des verres de la série M_x CP

A partir de ces thermogrammes, il apparaît que les deux verres M_0 et $M_{1,0}$ de cette série ne présentent aucun pic de cristallisation (seul le pic de la transition vitreuse est observable). Au-delà d'une teneur en MoO_3 de 1,0 % molaire, les échantillons présentent des pics exothermiques caractéristiques de phénomènes de cristallisations. Cette valeur de concentration en MoO_3 vient confirmer les premières observations macroscopiques des échantillons CP et RLT pour lesquels le seuil se situe respectivement entre 1,8 - 2,0 et 1,2 - 1,4 % molaire. Plus précisément, les pics principaux de cristallisations apparaissent pour la phase « basse température » aux environs de 650 °C à partir d'une concentration en MoO_3 égale à 3 % molaire et pour la phase « haute température » autour de 920 °C à partir d'une concentration molaire en MoO_3 égale à 1,5 %. Il est également observé que la température d'apparition de cette première phase ne semble pas varier avec l'ajout de molybdène tandis qu'elle montre un décalage vers les hautes températures pour la seconde phase lorsque la concentration en molybdène augmente. Ces observations sont en accord avec celles de M. Magnin [1] qui a déterminé les températures d'apparition de ces phases dans certains échantillons de façon plus précise par spectroscopie Raman. Le Tableau V-2 suivant issu de ses travaux, illustre ces résultats avec l'apparition de la phase basse température (Na_2MoO_4) à 650 °C et celle de la phase haute température (CaMoO_4) à 900 °C.

Tableau V-2. Récapitulatif des températures d'apparition des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation suivant la teneur en MoO_3 dans les verres. Ces températures ont été identifiées par des analyses de viscosimétrie (démixtion) et de spectroscopie Raman in situ en température (cristallisation) [1]

Températures d'apparition	Verre M ₁ (1 %mol en MoO_3)	Verre M ₂ (2 %mol en MoO_3)	Verre M _{2,5} (2,5 %mol en MoO_3)	Verre M ₃ (3 %mol en MoO_3)
Démixtion	-	980°C	1030°C	1070°C
Cristallisation de CaMoO_4	-	900°C	940°C	980°C
Cristallisation de Na_2MoO_4	-	650°C	650°C	650°C

Enfin, des phénomènes endothermiques sont visibles sur les thermogrammes relatifs aux échantillons les plus riches en MoO_3 (M_{8,0}, M_{10,0} et M_{15,0}). Le premier phénomène vers 100 °C correspond à l'évaporation de l'eau encore présente dans les échantillons en revanche, les autres phénomènes endothermiques à plus haute température (vers 470 °C et 550 °C) n'ont pas pu être identifiés mais ils pourraient être liés aux phases cristallisées ou à la forte teneur en oxyde de molybdène dans ces échantillons.

Dans la suite de cette première partie du Chapitre V, nous nous proposons d'apporter des précisions concernant l'identité des phases cristallines formées, déterminées par DRX, ainsi que leur morphologie et leur quantité, étudiées au MEB, en distinguant les deux phénomènes de refroidissement effectués.

V.1.i.a) Etude des verres coulés sur plaque – refroidissement à $\sim 10^3$ °C.min⁻¹

➤ Analyse des échantillons CP par diffraction des rayons X

L'état amorphe ou cristallisé des verres a été étudié par diffraction des rayons X sur des échantillons massifs afin de compléter les premiers résultats obtenus par observation macroscopique à l'œil nu et par analyse thermique. La Figure V-3 représente à titre d'exemple le diffractogramme de l'échantillon M_{3,0} obtenu par coulée sur plaque. A partir de ce diffractogramme, la recherche associée de phases cristallines a permis d'identifier la présence de molybdates de calcium CaMoO_4 et de molybdates de sodium Na_2MoO_4 déjà observées dans de précédentes études [4-9]. Pour rappel, la phase CaMoO_4 est celle déjà mise en évidence au niveau de la strate 3 du reliquat de verre vitrocristallin dans le CHAPITRE IV (Figure IV-5).

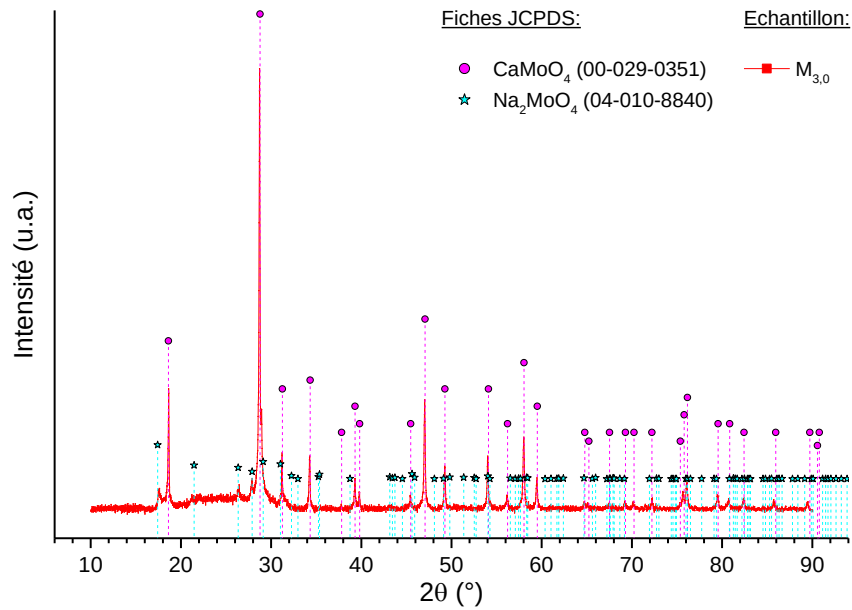


Figure V-3. Diffractogramme de l'échantillon $M_{3,0}$ obtenu après un refroidissement par coulée sur plaque. L'indexation des pics de diffraction de cet échantillon a permis de mettre en évidence la présence des phases CaMoO_4 (fiches JCPDS n° :00-029-0351) et Na_2MoO_4 (fiches JCPDS n° :04-010-8840).

Sur la Figure V-4 sont reportés les diffractogrammes de quelques-uns des échantillons de la série M_x refroidis par coulée sur plaque. L'apparition de pics de diffraction avec la teneur en MoO_3 représentée sur ces spectres permet d'une part d'identifier plus précisément à partir de quelle teneur les verres commencent à cristalliser et d'autre part d'obtenir des informations sur l'identité des phases cristallines formées.

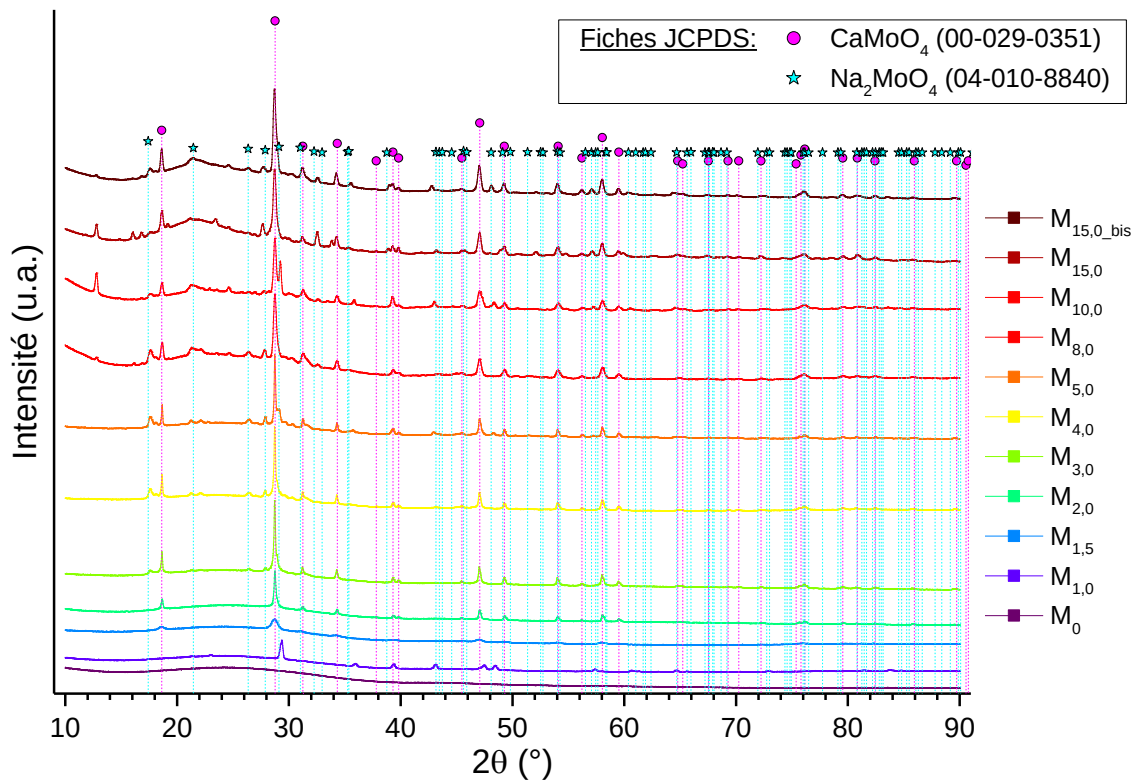


Figure V-4. Diffractogrammes des échantillons de verres de la série M_x obtenus après un refroidissement par coulée sur plaque.

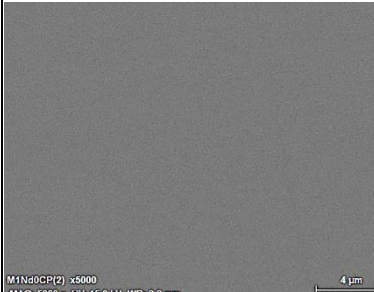
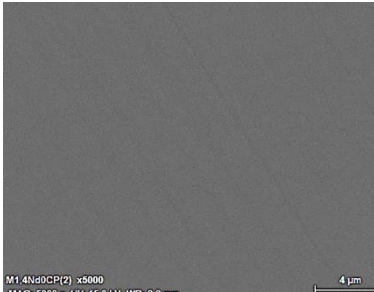
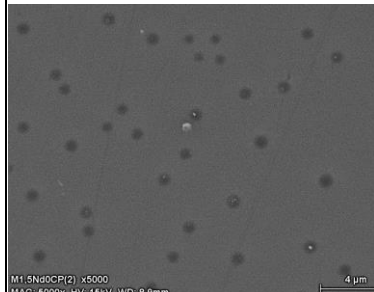
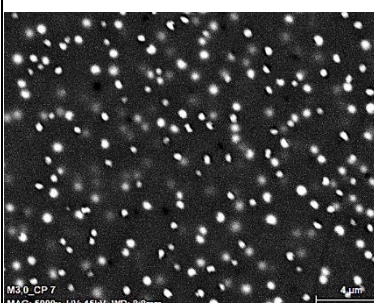
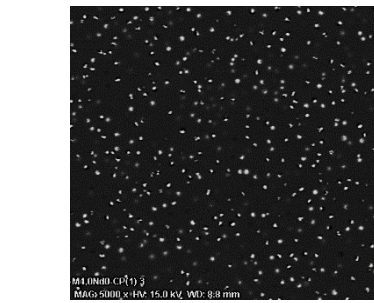
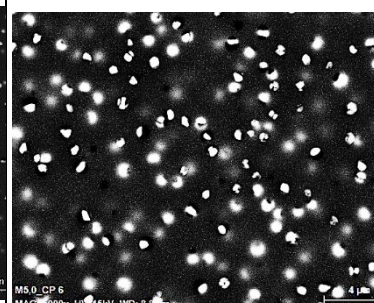
Sur ces diffractogrammes, des pics de diffractions sont observés dès l'ajout de MoO_3 à hauteur de 1,0 % molaire. La phase associée aux pics présents pour l'échantillon $M_{1,0}$ ne

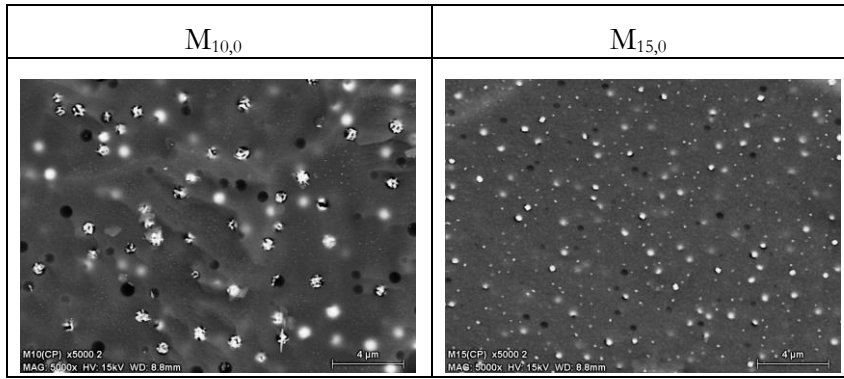
correspondant à aucune entité molybdique susceptible de se former, ils pourraient provenir d'une ou plusieurs autres phases cristallisées dont la nature n'a pas pu être identifiée. A partir d'une concentration égale à 1,5 % molaire, le verre présente les pics de diffraction correspondant à la phase CaMoO_4 dont l'intensité augmente jusqu'à une teneur de 3,0 % molaire avant d'atteindre une intensité constante pour les échantillons plus riches en MoO_3 . Pour une teneur de 3,0 % molaire et au-delà, les pics de diffraction de la phase Na_2MoO_4 apparaissent et semblent s'intensifier avec l'ajout de MoO_3 . Ces observations ont déjà été expliquées par M. Magnin (à partir de la comparaison des aires des pics les plus intenses de ces deux phases) comme étant le résultat d'une cristallisation favorisée de l'une ou de l'autre de ces phases en fonction de la teneur en MoO_3 . Le seuil d'apparition des pics de diffraction des molybdates de calcium ne correspond pas précisément au seuil déterminé par les observations à l'œil nu des échantillons (entre 1,8 et 2,0 % molaire) ce qui peut potentiellement s'expliquer par la taille des cristallisations qui doit vraisemblablement se situer en-deçà de la limite de détection de l'œil humain. En revanche, ce seuil est en accord avec les thermogrammes présentés et les résultats de M. Magnin obtenus par spectroscopie Raman. Afin d'apporter des précisions au sujet de l'apparition de ces phases, des observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées.

➤ Observations des échantillons CP par microscopie électronique à balayage

Dans le Tableau V-3 sont reportés quelques clichés obtenus en microscopie électronique à balayage sur les échantillons CP de la série M_x . Il est important de noter que sur la plupart des clichés MEB, de nombreuses zones poreuses ont été observées et attribuées à un arrachement de phases cristallisées hydrosolubles lors de la préparation des échantillons principalement lors des étapes de découpe et de polissage bien que celles-ci aient été réalisées à l'aide d'un fluide à base d'huile.

Tableau V-3. Clichés MEB de différents échantillons de la série M_x CP (grossissement $\times 5000$)

$M_{1,0}$	$M_{1,4}$	$M_{1,5}$
		
$M_{3,0}$	$M_{4,0}$	$M_{5,0}$
		



L'observation de ces clichés vient confirmer l'apparition de phases cristallisées à partir d'une concentration en MoO₃ égale à 1,5 % molaire, les échantillons moins riches en MoO₃ étant homogènes. Ces phases cristallisées semblent de plus en plus nombreuses avec l'ajout d'oxyde de molybdène. Par ailleurs, les spectres EDS réalisés sur les échantillons obtenus par coulée sur plaque de cette série ont permis de déterminer à partir de quel pourcentage en oxyde de molybdène l'une ou l'autre des phases molybdiques (CaMoO₄ ou Na₂MoO₄) apparaît. En effet, comme l'illustrent les spectres EDS de la Figure V-5 obtenus pour l'échantillon M_{1,5} CP à partir d'une mesure réalisée dans la matrice vitreuse et dans une des phases cristallisées, l'ensemble des éléments constitutifs de ce verre sont présents sur les deux spectres (à l'exception du bore) mais leur superposition montre que la phase cristallisée est moins riche en silicium et en sodium et plus riche en molybdène et en calcium ce qui permet de confirmer qu'il s'agit de la phase CaMoO₄ déjà mise en évidence par ATD et DRX.

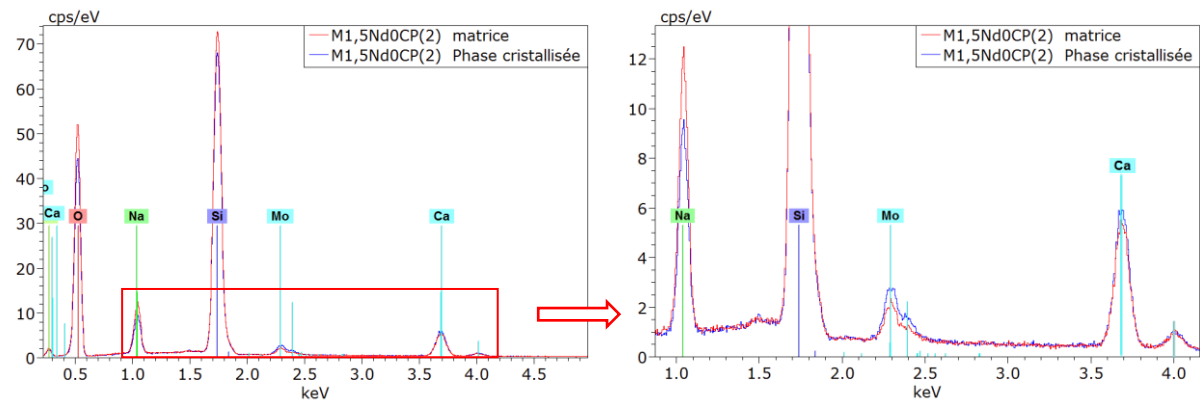


Figure V-5. Spectres EDS obtenus sur l'échantillon M_{1,5} CP au niveau de la matrice (en rouge) et d'une des hétérogénéités observées (en bleu)

D'autre part, la phase Na₂MoO₄ a elle aussi été détectée sur des spectres EDS (non représentés ici) à partir d'une concentration en oxyde de molybdène égale à 3 % confirmant également les résultats acquis précédemment ainsi que ceux obtenus sur l'échantillon de la strate 3 du reliquat de verre vitrocristallin.

Grâce à la microscopie électronique à balayage, il est possible d'acquérir des mosaïques constituées d'un ensemble d'images de façon automatique sur une plus grande surface d'échantillon tout en conservant les réglages de l'appareil (agrandissement, distance de travail, contraste, ...). Un exemple de mosaïque obtenue sur l'échantillon M_{5,0} et constituée de 100 images est présentée sur la figure suivante.

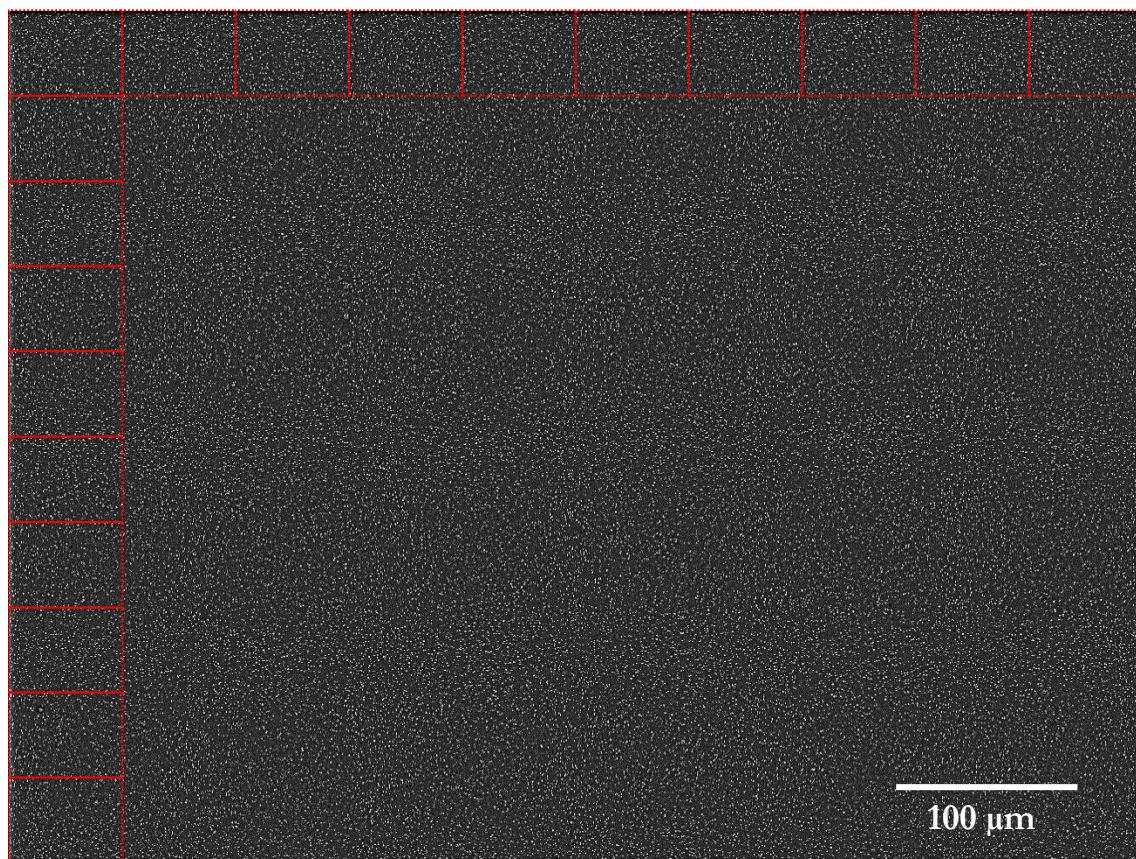


Figure V-6. Mosaïque de 100 images acquises sur l'échantillon $M_{5,0}$ CP

L'acquisition de telles mosaïques présente l'avantage de pouvoir réaliser des traitements et des analyses spécifiques sur une plus grande surface d'échantillon. Dans le cadre de cette étude, le traitement des mosaïques a été réalisé à l'aide du logiciel open source ImageJ afin de déterminer des grandeurs physiques relatives aux hétérogénéités présentes dans les échantillons. Grâce à ce logiciel le traitement d'une image peut être réalisée et appliquée sur l'ensemble des autres images constitutives de la mosaïque. De cette façon, les opérations mathématiques appliquées sont réalisées de façon plus précise que si elles étaient faites directement sur la mosaïque. Ces opérations (non présentées ici mais identiques à celles employées par J. Fournier Renaud dans le cadre de sa thèse pour le calcul de fractions cristalline et de tailles de cristaux [10]) nous ont permis de déterminer les pourcentages surfacique de cristallisations au sein des échantillons. Sur la Figure V-7 suivante est représentée l'évolution du pourcentage surfacique des cristaux en fonction de la concentration molaire en oxyde de molybdène dans les échantillons obtenus par coulée sur plaque.

A partir de ce graphique, il est possible d'observer l'influence de l'ajout d'oxyde de molybdène sur la formation de phases cristallisées. En effet, celles-ci semblent de plus en plus nombreuses avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 dans les verres de la série M_x . Le verre $M_{15,0_bis}$ montre cependant un pourcentage surfacique de cristallisations inférieur à celui du verre $M_{15,0}$. Aucune raison précise n'a été trouvée pour expliquer ce résultat mais il pourrait provenir des erreurs introduites lors du traitement d'images.

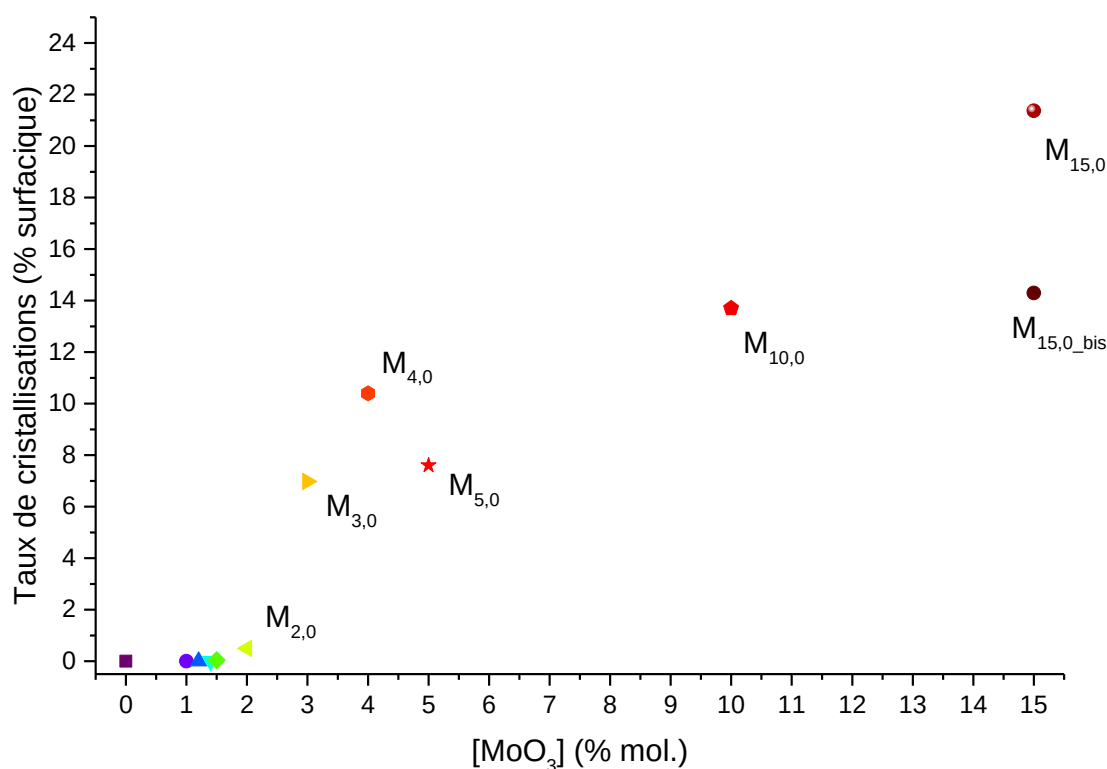


Figure V-7. Evolution du pourcentage surfacique de cristallisation en fonction de la concentration molaire en oxyde de molybdène dans les échantillons obtenus par coulée sur plaque.

V.1.i.b) Etude des verres refroidis lentement

➤ Analyse des échantillons RL.T par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de quelques échantillons de verres de la série M_x obtenus après un refroidissement lent sont représentés sur la Figure V-8. De la même façon que pour les échantillons obtenus par coulée sur plaque, on observe que l'échantillon $M_{1,2}$ présente des pics de diffraction appartenant sans doute aux mêmes phases que celles non identifiées présentes dans les échantillons $M_{1,0}$ CP du fait de leur positionnement identique. A partir d'une teneur de 1,4 % molaire en MoO_3 , les pics de diffraction de la phase CaMoO_4 apparaissent puis ceux d'une seconde phase correspondant à Na_2MoO_4 sont détectés dès 2,0 % molaire dans nos échantillons.

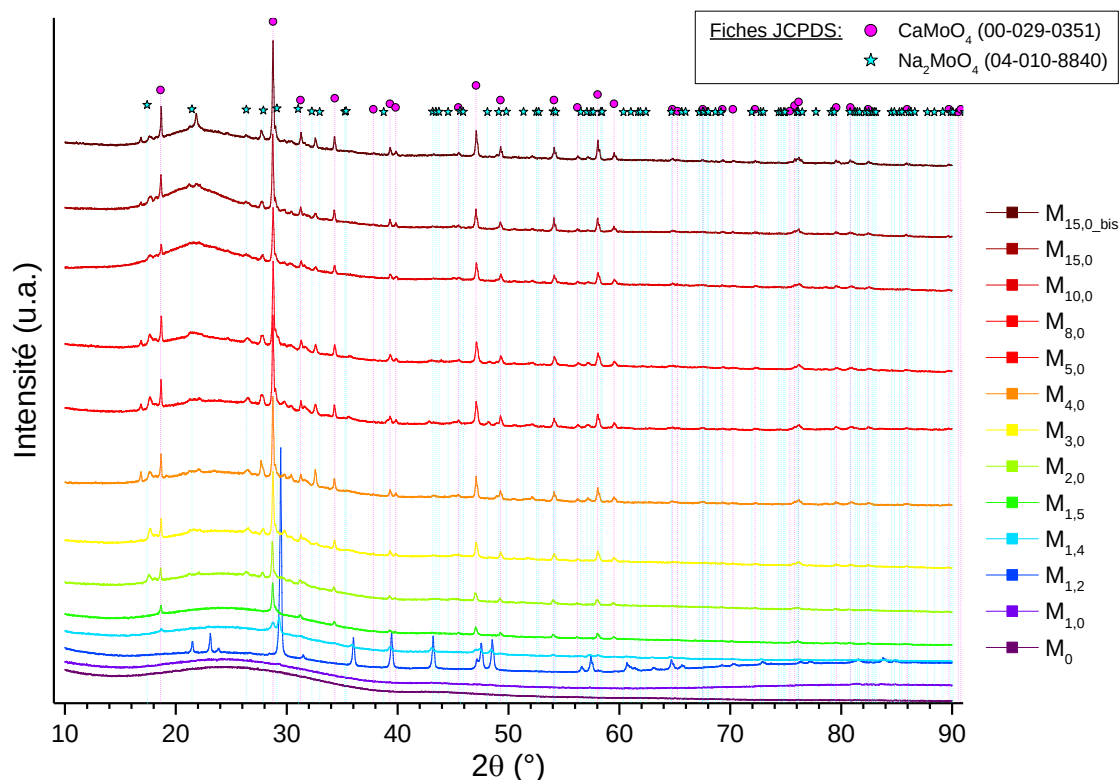


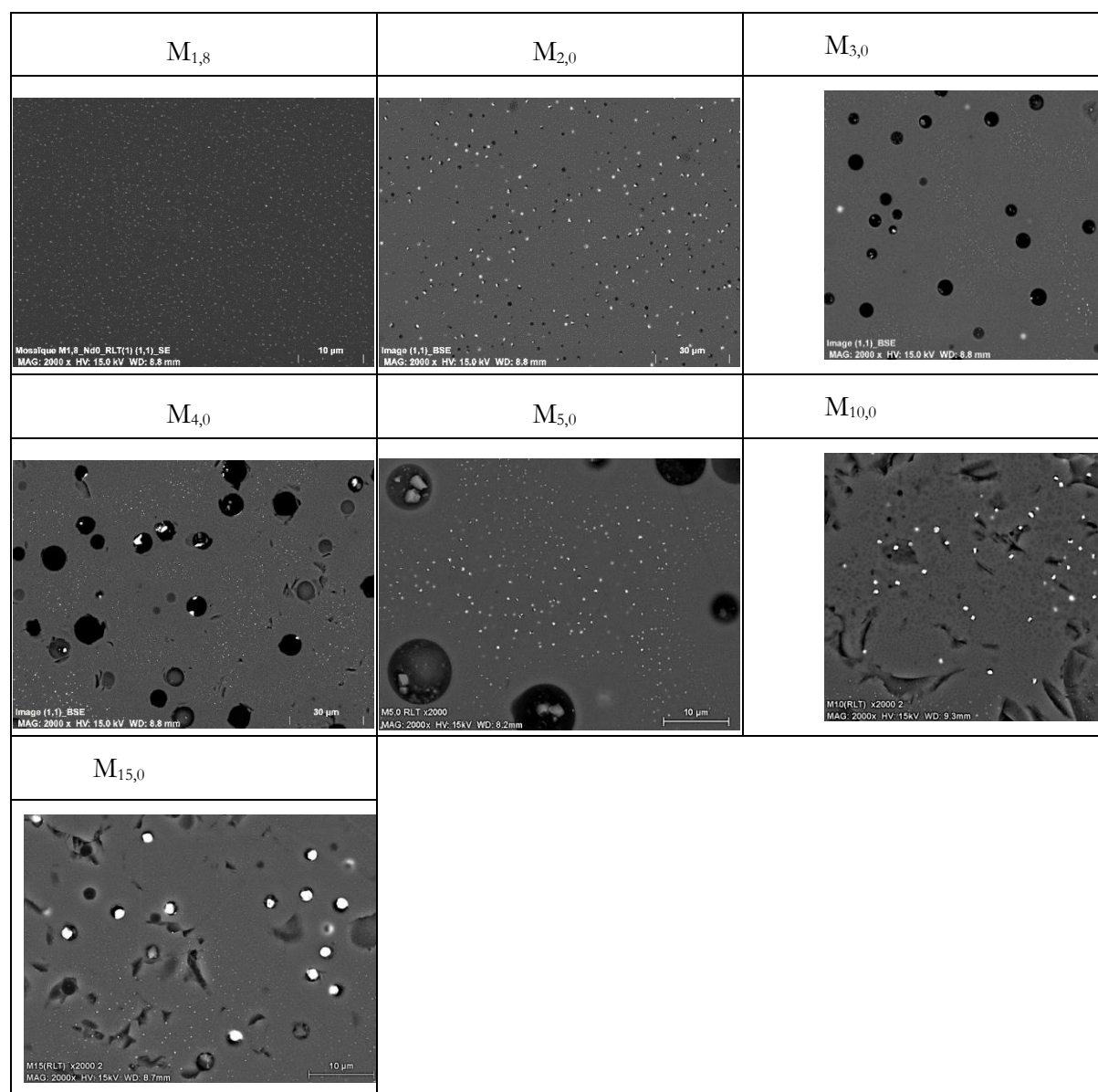
Figure V-8. Diffractogrammes des échantillons de verres de la série M_x obtenus par un refroidissement lent

➤ Observations des échantillons RLT par microscopie électronique à balayage

Dans le Tableau V-4 sont reportés quelques clichés MEB d'échantillons de la série M_x obtenus après un refroidissement lent. D'après ces clichés, l'apparition de cristallisations de morphologie sphérique au sein de la matrice vitreuse est observée à partir d'une teneur en MoO_3 égale à 1,4 % molaire en accord avec les observations réalisées en DRX. L'ajout progressif d'oxyde de molybdène dans ces verres refroidis lentement entraîne une augmentation de la taille des cristallisations sphériques jusqu'à une valeur limite atteinte à partir d'un enrichissement en MoO_3 de 4,0 % molaire. Des cristallisations de plus petites tailles sont également discernables sur les clichés MEB des échantillons contenant au moins 3,0 % molaire d'oxyde de molybdène.

Tableau V-4. Clichés MEB de différents échantillons de la série M_x RLT (grossissement $\times 2000$)

$M_{1,0}$	$M_{1,4}$	$M_{1,5}$



Les spectres EDS obtenus sur la matrice et une des phases cristallisées du verre $M_{1,4}$ sont représentés et comparés sur la Figure V-9. Comme dans le cas de la série CP, le spectre EDS relatif à la phase cristallisée montre un enrichissement en molybdène et en calcium accompagné d'un appauvrissement en sodium et silicium par rapport au spectre de la matrice vitreuse permettant de confirmer la formation de la phase de molybdate de calcium identifiée également en DRX.

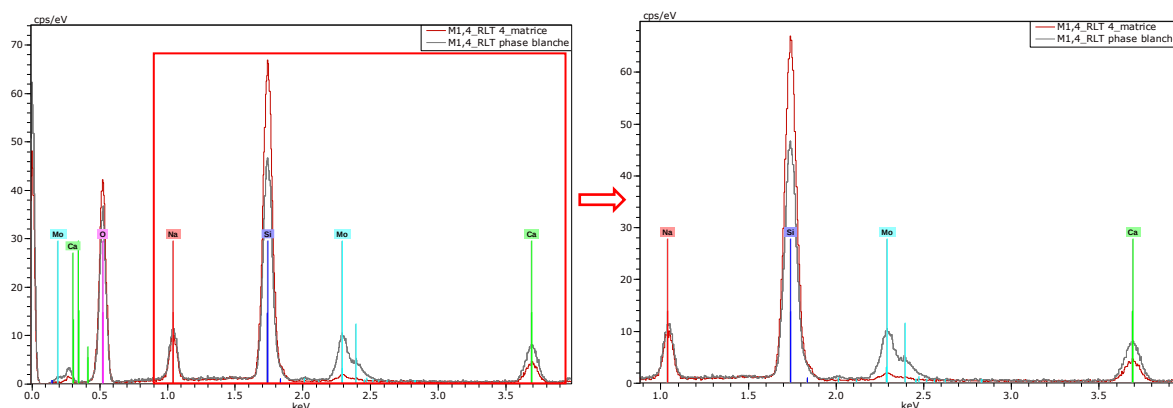


Figure V-9. Spectres EDS obtenus sur l'échantillon $M_{1,4}$ RLT au niveau de la matrice (en rouge) et d'une des hétérogénéités observées (en gris)

A partir de mosaïques d'images réalisées sur certains échantillons RLT, nous avons pu déterminer les fractions cristallines présentes en surface ainsi que la taille de ces cristallisations. La Figure V-10 présente les résultats obtenus sur l'ensemble des mosaïques des échantillons de la série M_x RLT. De la même façon que pour les échantillons CP, une tendance à l'augmentation de la fraction surfacique de cristallisations est observée avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 dans les échantillons de la série M_x obtenus par refroidissement lent en température. Sur ce graphique, une fraction plus faible pour l'échantillon $M_{15,0}$ est observée qui pourrait provenir d'erreurs introduites lors du traitement d'images comme cela a été avancé pour expliquer les valeurs obtenues pour les échantillons CP.

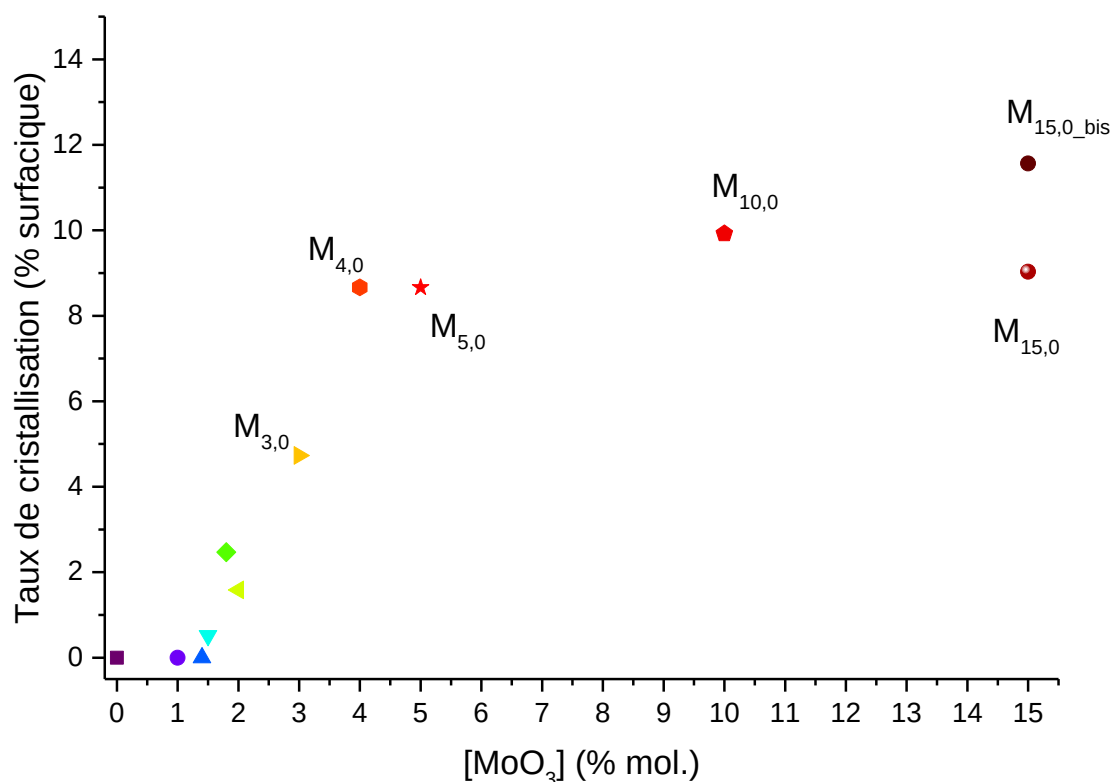


Figure V-10. Evolution du pourcentage surfacique de cristallisation avec la teneur en MoO_3 des échantillons refroidis lentement

Grâce à différentes analyses, la microstructure des verres de la série M_x a pu être décrite de façon suffisamment précise pour mettre en évidence l'apparition de phases cristallisées à des teneurs en oxyde de molybdène différentes selon la nature des phases ainsi que le scénario de refroidissement subi par les échantillons. Plus précisément, deux phases différentes ont été déterminées toutes deux incorporant du molybdène :

- la première est une phase de molybdate de calcium de formule CaMoO₄ identique à celle présente dans l'échantillon de la strate 3 du reliquat de verre vitrocristallin et apparaissant pour une teneur en oxyde de molybdène égale à 1,5 % molaire dans le cas d'un refroidissement par coulée sur plaque et à 1,4 % molaire pour un refroidissement lent en température
- la seconde est une phase de molybdate de sodium Na₂MoO₄ apparaissant pour une teneur en oxyde de molybdène égale à 3,0 % molaire pour les verres CP et 2,0 % molaire pour les verres RLT

Par ailleurs, les analyses thermiques réalisées sur quelques échantillons ont mis en évidence, à l'aide des résultats de M. Magnin, que la phase Na₂MoO₄ apparaissait à plus basse température (~ 650 °C) par rapport à la phase CaMoO₄ (~900 °C) et que cette température d'apparition ne variait pas avec l'ajout d'oxyde de molybdène contrairement à celle du CaMoO₄ qui montre une tendance à se déplacer vers les hautes températures avec l'ajout d'oxyde de molybdène.

L'analyse de mosaïques d'images acquises au microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence une augmentation de la proportion et de la taille des cristaux formés avec l'ajout d'oxyde de molybdène. Enfin, pour une même teneur en oxyde de molybdène, la formation de cristaux est favorisée dans le cas d'un refroidissement lent se traduisant par des cristaux plus nombreux et plus grands.

Dans la suite de cette partie, nous allons voir si les modifications de compositions et de microstructures observées peuvent impacter les propriétés électriques et diélectriques des échantillons de cette série M_x.

V.1.ii. Caractérisations électriques des échantillons

Les propriétés électriques et diélectriques des échantillons de la série M_x ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique à l'état solide, méthode décrite dans le CHAPITRE II. Les résultats obtenus grâce à cette technique expérimentale sont présentés dans cette partie dans laquelle des relations avec les études microstructurales précédentes sont établies.

V.1.ii.a) Evolution des propriétés électriques

La dépendance en fréquence des parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique $\sigma^*(\omega)$ mesurées sur les échantillons M_{3,0} et M_{15,0} RLT est représentée à titre d'exemple sur la Figure V-11.

Sur les graphiques de gauche représentant l'évolution de la partie réelle $\sigma'(\omega)$, plusieurs régions sont identifiables suivant la température et la fréquence considérées. Aux basses températures et basses fréquences, $\sigma'(\omega)$ suit un plateau dont la valeur est attribuée à la conductivité statique notée σ_{dc} ou σ_0 . Cette conductivité est liée au déplacement des porteurs de charges sur de longues distances [11-15]. Aux plus hautes fréquences, la conductivité s'éloigne de ce plateau en augmentant de façon importante illustrant le comportement dispersif de la conductivité électrique lié aux mouvements rapides des ions présents dans l'échantillon en réponse aux variations rapides du signal électrique à haute fréquence [15, 16]. Enfin, pour les températures les plus élevées, le phénomène de polarisation d'électrode est visible se manifestant par une diminution de la conductivité aux basses fréquences tandis que la transition entre la zone statique et la zone

dispersive de la conductivité n'est plus aussi marquée, celle-ci se produisant à plus haute fréquence (en dehors de la gamme de mesure de l'appareil [17]). Ce phénomène de polarisation d'électrode n'est en revanche pas observé dans le cas de l'échantillon M_{15,0}.

La dépendance en fréquence de la partie imaginaire $\sigma''(\omega)$ est représentée sur les graphiques de droite pour les deux échantillons M_{3,0} et M_{15,0}. Cette composante de la conductivité électrique complexe étant très peu étudiée dans la littérature comme l'a récemment indiqué H. Fan dans le cadre de sa thèse [18], nous n'en donnons ici qu'une brève description⁶. D'après les graphiques présentés ici, $\sigma''(\omega)$ diminue avec la fréquence dans une région située principalement à basse fréquence. Après avoir atteint un minimum, $\sigma''(\omega)$ augmente avec la fréquence de façon linéaire. De plus, lorsque la température augmente, la fréquence à laquelle est obtenue cette valeur minimale de $\sigma''(\omega)$ se déplace vers les hautes fréquences. Enfin, dans le cas de l'échantillon M_{15,0}, il est observé que la partie imaginaire de la conductivité électrique montre une variation moins importante dans la zone des basses fréquences en comparaison à l'allure de la courbe de l'échantillon M_{3,0}.

Comme en témoignent les ajustements réalisés sur les points expérimentaux de la Figure V-11, l'évolution de $\sigma'(\omega)$ est en accord avec la loi UDR (Universal Dielectric Response) de A.K. Jonscher [19] : $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ présentée au CHAPITRE II. Cette équation peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s = \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^s \right) \quad (V - 1)$$

où $\omega_c = 2\pi f_c$ représente la pulsation caractéristique relative à la transition entre le régime statique à basse fréquence et le régime dispersif à haute fréquence, f_c étant la fréquence caractéristique séparant ces deux régimes.

⁶ En réalité, cette composante est indirectement étudiée au travers de la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe dont elle dépend (voir équation II-74)

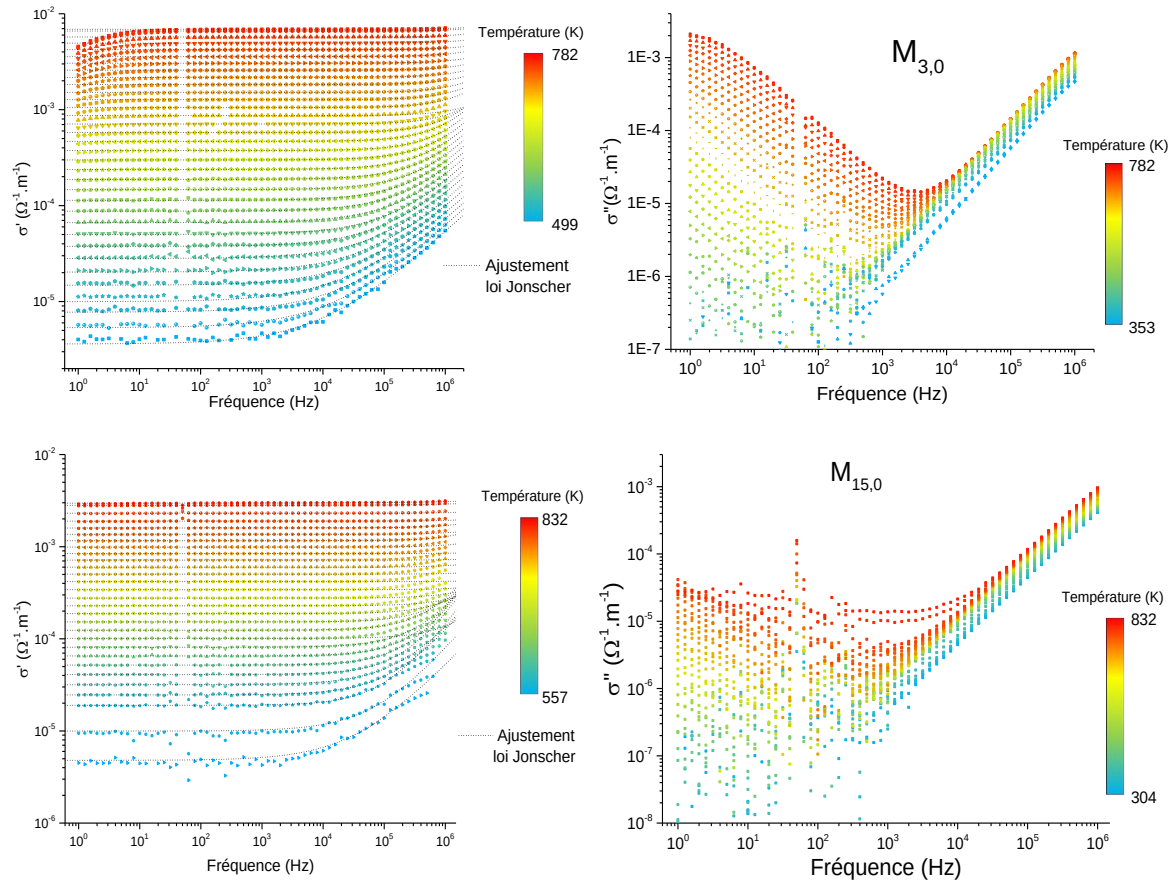


Figure V-11. Evolution des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de la conductivité électrique complexe des verres $M_{3,0}$ (au-dessus) et $M_{15,0}$ (en dessous) obtenus par refroidissement lent en fonction de la fréquence pour différentes températures. Les ajustements réalisés sur σ' par la loi Jonscher sont également présentés en pointillés.

A partir de ces graphiques et des ajustements réalisés par recours à la loi UDR de Jonscher [19] sur la partie réelle de la conductivité électrique, il est possible de tracer l'évolution des différents paramètres ω_c , A et s en fonction de la température pour les différentes concentrations d'oxyde de molybdène. Les graphiques de la Figure V-12 présentent l'évolution des paramètres ω_c et s en fonction de la température pour certains verres de la série M_x obtenus après refroidissement lent.

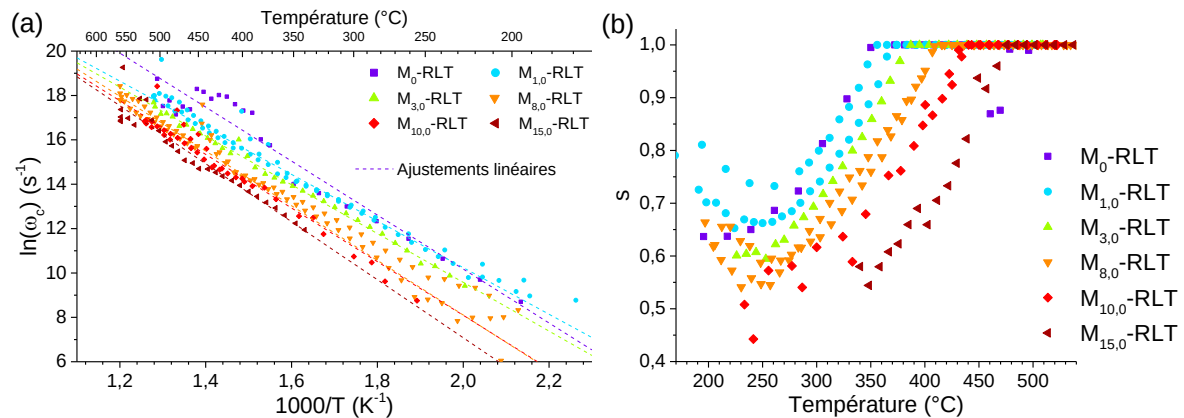


Figure V-12. Evolution avec la température, de la pulsation critique ω_c (a) et l'exposant s (b) obtenus par ajustement des courbes de $\sigma'(\omega)$ pour quelques verres de la série M_x RLT.

L'évolution de la pulsation critique ω_c avec la température, représentée sur la Figure V-12- (a) dans un diagramme arrhénién est globalement linéaire sur toute la gamme de température pour l'ensemble des échantillons. Cette dépendance en température est en accord avec des résultats trouvés dans la littérature obtenus sur diverses compositions de verres [13, 20-22]. La pulsation

critique caractérise la fréquence des sauts des porteurs de charges impliqués dans la conductivité électrique. Selon le modèle des sauts relaxés de K. Funke [23], l'augmentation de cette pulsation critique avec l'augmentation de la température signifie que le passage du régime statique au régime dynamique de la conductivité électrique s'opère à des fréquences d'autant plus élevées que la température est importante. Du fait qu'elle évolue de façon linéaire avec la température dans un diagramme d'Arrhenius elle s'apparente à un phénomène thermiquement activé et donc, il est possible d'écrire l'expression suivante : $\omega_c = \omega_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a\omega}}{k_B T}\right)$ afin d'en extraire l'énergie d'activation $E_{a\omega}$ liée au saut des ions. Le Tableau V-5 présente les valeurs de ces énergies d'activation obtenues pour les différents verres étudiés.

Tableau V-5. Valeurs des énergies d'activations $E_{a\omega}$ associées aux sauts des ions obtenues à partir des ajustements linéaires de la Figure V-12-(a) pour les verres de la série M_x RLT étudiés.

Echantillons	Energie d'activation $E_{a\omega}$ (eV)
M_0	1,05
$M_{1,0}$	0,91
$M_{3,0}$	0,95
$M_{8,0}$	1,06
$M_{10,0}$	1,04
$M_{15,0}$	1,13

A partir des valeurs reportées dans ce Tableau V-5, l'énergie d'activation associée aux sauts des ions semble montrer une tendance à l'augmentation avec l'ajout de molybdène (ou l'appauvrissement en sodium) dans les échantillons. Ce résultat met en évidence l'influence majeure du sodium en tant qu'entité mobile dans les compositions étudiées. La diminution de sa concentration implique qu'une énergie d'activation plus importante est nécessaire afin de franchir la barrière énergétique permettant les sauts des ions Na^+ majoritairement contributeurs de la conductivité électrique. Cette augmentation peut également être due à la formation des cristallisations révélées par les analyses microstructurales réalisées précédemment, pouvant jouer le rôle d'obstacles vis-à-vis de ces sauts cationiques.

L'évolution de l'exposant s avec la température montre, en Figure V-12-(b), une décroissance ou une stabilité selon l'échantillon considéré jusqu'à une certaine température avant d'augmenter significativement et atteindre une valeur limite égale à 1 imposée par le modèle ($0 < s < 1$) pour l'ensemble des échantillons. Dans leurs échantillons de verres de vanadate, R Punia *et al.* [20, 21, 24] ont observé la même dépendance en température de ce paramètre s et l'ont attribuée à un déplacement de grands polarons par effet tunnel. Au vu de la composition de nos échantillons et du caractère ionique de la conductivité, la présence de polarons semble néanmoins peu probable. En effet, ces polarons résultent d'un couplage électron-phonon et dans notre cas, les électrons de ces paires pourraient seulement provenir de l'élément de transition Mo se trouvant à différents degrés d'oxydations. Cependant, dans les verres borosilicatés, le Mo se retrouve principalement à l'état d'oxydation + VI [1, 25, 26] ce qui réduit la possibilité de former ces polarons et donc, d'en retrouver dans les verres de notre série M_x . De plus, les gammes de températures dans lesquelles cet exposant est étudié dans la littérature et en particulier par R. Punia *et al.* sont généralement situées en dessous de celle présentée dans notre cas. Il est par conséquent difficile de transposer les interprétations issues de la littérature à nos compositions de verres. Par ailleurs, les valeurs prises par l'exposant s sont en accords avec des valeurs obtenues pour d'autres verres borosilicatés étudiés

par A. Cizman *et al.* [27]. L'exposant S montre également une dépendance avec la composition du matériau en diminuant lorsque la concentration en MoO₃ augmente pour une même température d'étude. Le fait que la valeur limite soit atteinte peut à la fois provenir de la difficulté rencontrée pour déterminer la plage de données à ajuster mais également du fait que les données à haute température ne permettent pas de visualiser correctement le passage de la conduction statique à la conduction dynamique. Cette dernière pourrait être observée en réalisant des mesures à des fréquences plus élevées pour ces mêmes températures.

Les diagrammes de Nyquist ou diagrammes Cole-Cole (représentation de l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle, $-Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$) obtenus à différentes températures sont représentés sur la Figure V-13 toujours pour les échantillons M_{3,0} et M_{15,0} RLT. La résistance électrique du matériau étudié, nommée R_{dc} , est déterminée graphiquement à l'intersection des données expérimentales avec l'axe des abscisses. Sur les diagrammes présentés, cette résistance diminue avec l'augmentation de température mettant en évidence un phénomène thermiquement activé.

De part et d'autre de cette résistance statique, différentes évolutions sont obtenues avec des arcs de cercle situés aux hautes fréquences, caractéristiques de la réponse électrique de l'échantillon et des droites inclinées situées aux basses fréquences, associées à des phénomènes de polarisations interfaciales. Dans le cas des échantillons M_{3,0} et M_{15,0} RLT présentés ici, et pour l'ensemble des échantillons de la série M_x, les données expérimentales à hautes fréquences (situées à gauche de R_{dc}) forment des demi-cercles dont le centre est situé légèrement en dessous de l'axe des abscisses. Ce positionnement est caractéristique d'une conduction électrique de type ionique et d'une relaxation associée de type non-Debye [28-30] comme cela a été observé pour les échantillons provenant du reliquat de verre complexe vitrocristallin.

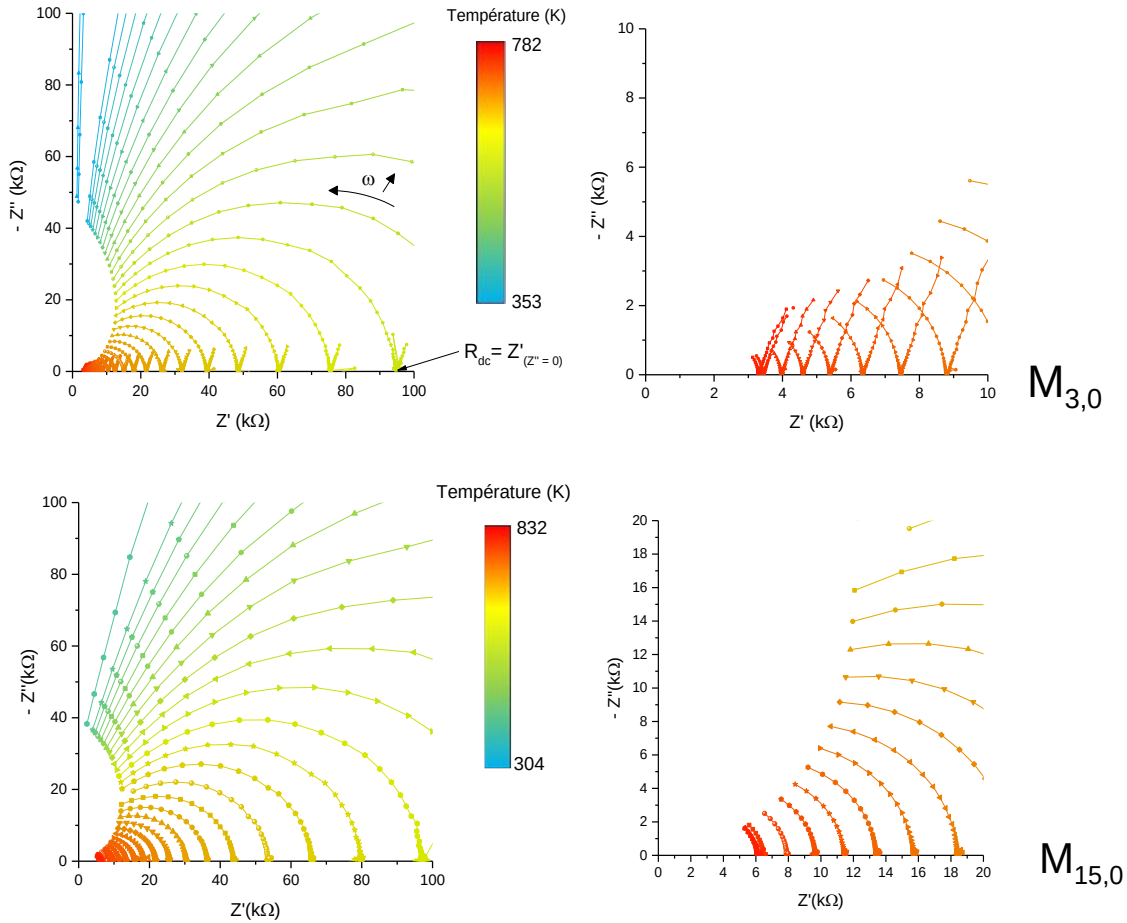


Figure V-13. Diagrammes de Nyquist (Cole-Cole) des échantillons $M_{3,0}$ (au-dessus) et $M_{15,0}$ (en dessous) obtenus par refroidissement lent et agrandissements des zones haute température

Comme il a été présenté dans le CHAPITRE II, la conductivité électrique d'un échantillon est calculée à partir de la valeur de la résistance R_{dc} . Cette conductivité électrique notée σ_{dc} est, dans le cas principalement des électrolytes et des solides ioniques, généralement confondue avec la valeur σ_0 déterminée grâce à la loi UDR. Sa dépendance en température est étudiée à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius dans lequel on représente l'évolution du produit de cette conductivité statique par la température absolue (exprimée en K) $\sigma_{dc} \cdot T$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ ou plus fréquemment de $1000/T$. Les données calculées pour l'échantillon $M_{3,0}$ RLT et représentées en Figure V-14, montrent une dépendance linéaire de $\sigma_{dc} \cdot T$ en fonction de $1000/T$ permettant d'établir une relation de type arrhénienne $\sigma_{dc} \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a\sigma}}{k_B T}\right)$ (cf équation II-77). L'ajustement linéaire de ces données par une droite d'équation : $y = \alpha x + \beta$ où $y = \ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ et $x = \frac{1000}{T}$ permet de déterminer les paramètres A, facteur pré-exponentiel et $E_{a\sigma}$, énergie d'activation de cette loi via les relations suivantes :

$$A = e^{\beta} \quad (V - 2)$$

$$E_{a\sigma} = -\alpha \cdot 1000 \cdot k_B \quad (V - 3)$$

Sur la Figure V-14, les données pour un cycle de montée et de descente en température sont représentées et montrent une superposition parfaite des deux courbes. Cette superposition a été

vérifiée sur d'autres échantillons. Ainsi, pour alléger les figures, seuls les résultats lors de la montée en température seront présentés par la suite.

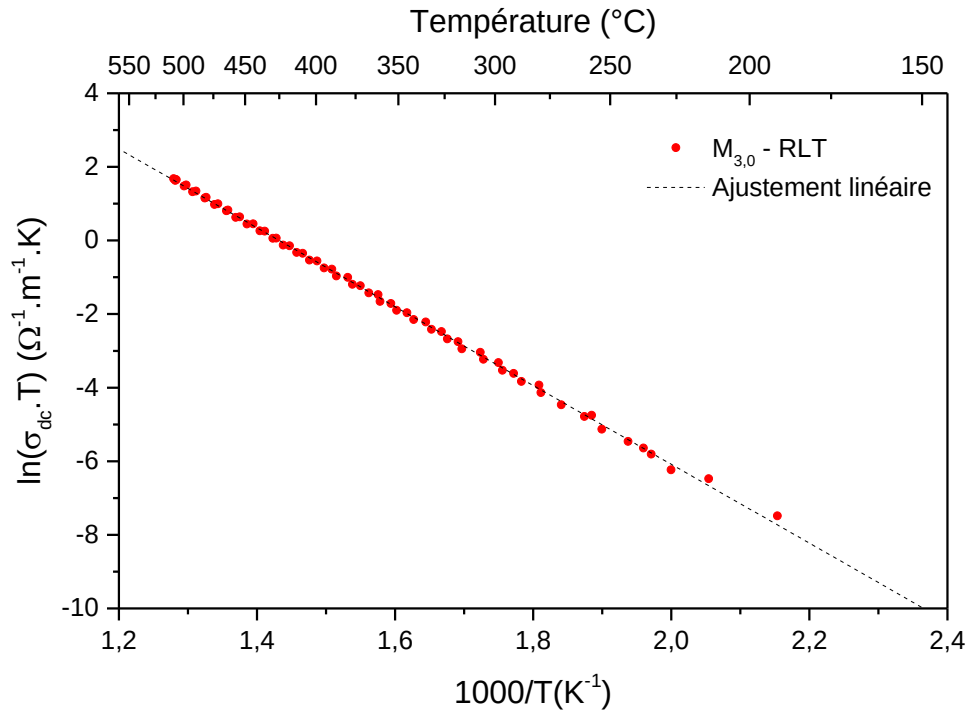


Figure V-14. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} de l'échantillon $M_{3,0}$ obtenu par refroidissement lent et de l'ajustement linéaire correspondant

Les graphiques suivants (Figure V-15 et Figure V-16) permettent de comparer les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons de la série M_x pour les deux scénarios de refroidissement effectués. L'ensemble des échantillons présentent une conductivité électrique respectant la loi d'Arrhenius qu'ils aient été obtenus par refroidissement lent ou à la suite d'une coulée sur plaque illustrant ainsi un phénomène de transport thermiquement activé.

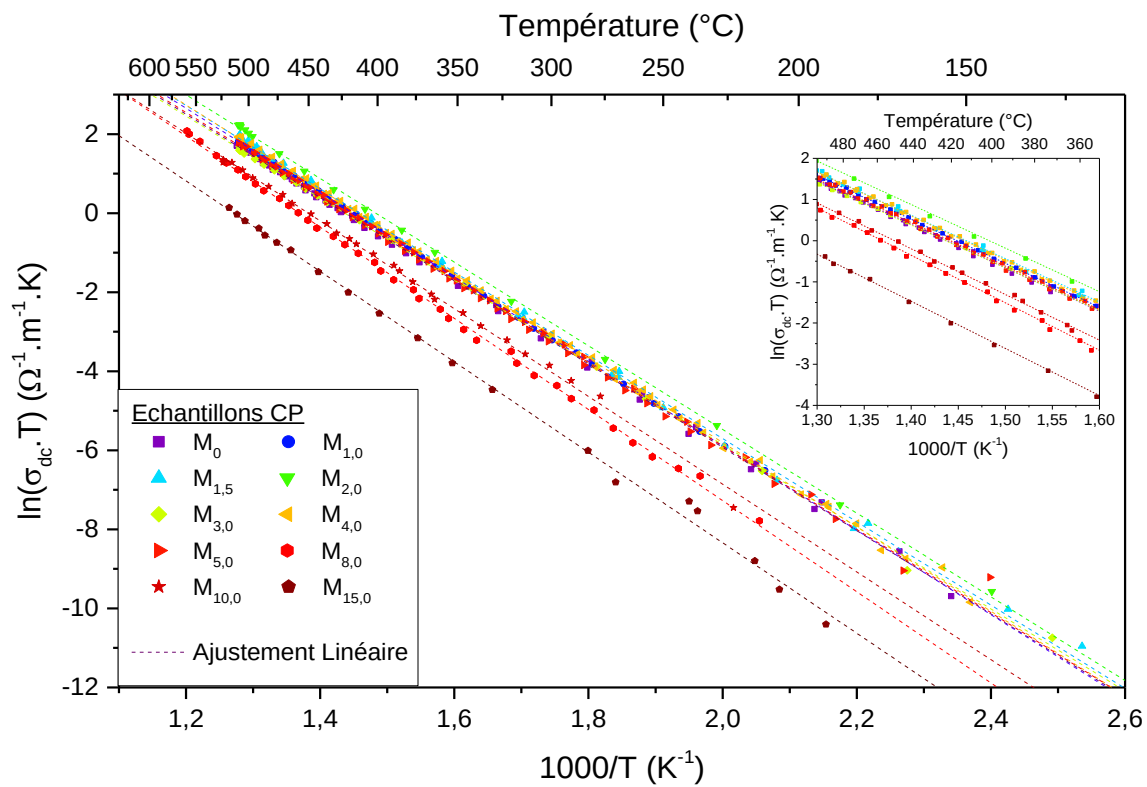


Figure V-15. Diagramme d'Arrhenius des verres M_x obtenus après un refroidissement rapide par coulée sur plaque (CP). Les droites en pointillés représentent les ajustements des données expérimentales.

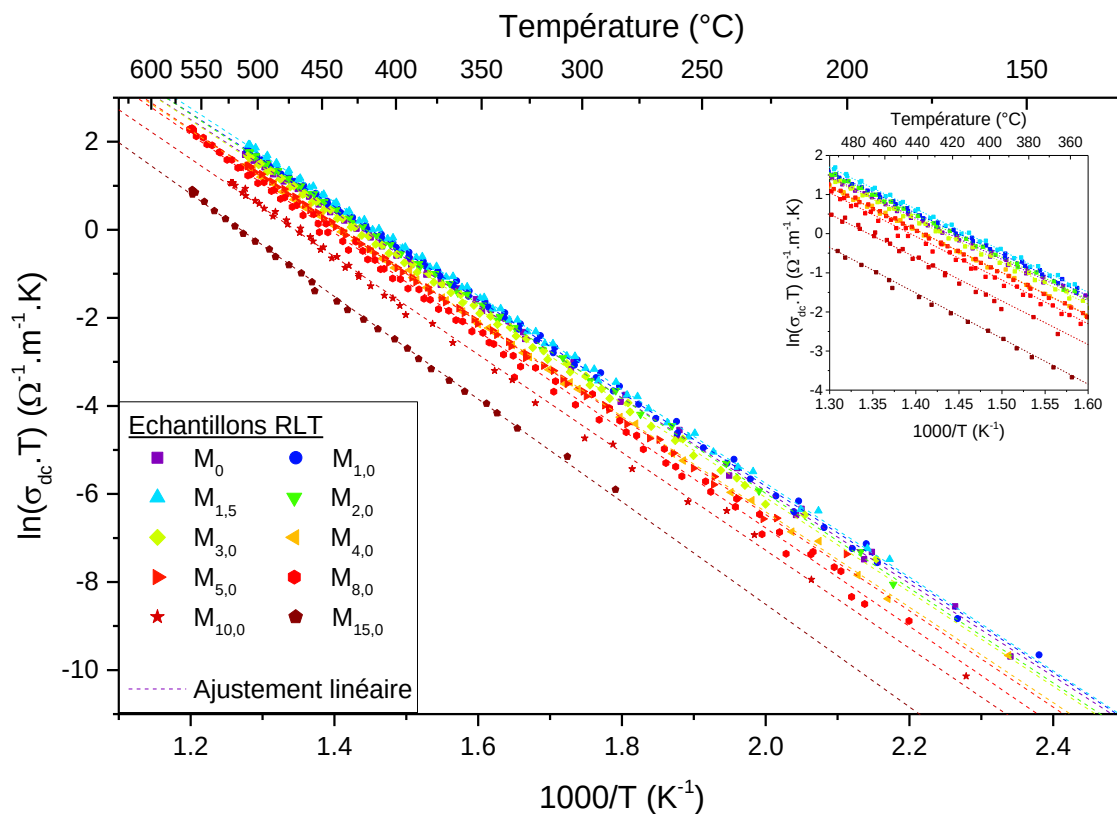


Figure V-16. Diagramme d'Arrhenius des verres M_x obtenus après un refroidissement lent (RLT). Les droites en pointillés représentent les ajustements des données expérimentales.

Ces deux graphiques montrent également une diminution de la conductivité électrique avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 . Pour des faibles teneurs en oxyde de molybdène, cette

diminution n'est pas facilement remarquable comme en témoignent les graphiques en insert représentant un agrandissement sur les données obtenues. En revanche, lorsque la teneur en oxyde de molybdène atteint 5 % molaires, la diminution de la conductivité électrique devient notable. Celle-ci pourrait s'expliquer par le fait que le molybdène est ajouté dans nos échantillons de façon à remplacer mole pour mole les autres oxydes de nos verres. Parmi ces oxydes, le sodium, connu pour être un élément mobile, représente le principal contributeur à la conductivité électrique. Son remplacement progressif dans nos échantillons M_x entraîne naturellement une diminution de la conductivité électrique. Cette diminution de la conductivité peut aussi être causée par la formation des phases cristallisées au sein de la matrice vitreuse qui pourraient jouer le rôle d'obstacles au transport de charges ou bien de zones préférentielles d'accumulation de charges principalement au niveau des interfaces entre les cristallisations formées et la matrice vitreuse.

Afin de vérifier ces affirmations, le verre supplémentaire $M_{15,0_bis}$, présentant, pour rappel, une concentration en cations (Na^+ et Ca^{2+}) et en oxyde de molybdène (MoO_3) respectivement identiques aux verres M_0 et $M_{15,0}$ (voir Tableau III-2, CHAPITRE III), a été étudié. Les courbes de conductivités obtenues sur un échantillon de ce verre $M_{15,0_bis}$ sont comparées, pour les deux scénarios de refroidissement, à celles des verres M_0 ainsi que $M_{15,0}$ sur la Figure V-17. A partir des graphiques obtenus, il apparaît une différence de conductivité électrique entre ces échantillons quel que soit le scénario de refroidissement confirmant l'hypothèse d'une influence des hétérogénéités sur les chemins de transports des charges électriques. En effet, le verre $M_{15,0_bis}$ étant composé d'une teneur en cation identique à celle du verre M_0 , les courbes de conductivités électriques de ces deux verres devraient se superposer dans l'hypothèse où la conductivité serait pilotée par la quantité de porteurs de charges alcalins et alcalino-terreux. Par ailleurs, le scénario de refroidissement semble également jouer un rôle non négligeable puisqu'il apparaît une différence plus importante entre les échantillons M_0 et M_{15_bis} dans le cas d'un refroidissement lent. Cela pourrait s'expliquer par le fait que dans le cas d'un refroidissement lent en température, la cinétique de formation des phases cristallisée est favorisée pouvant ainsi entraîner des phases plus nombreuses ou thermodynamiquement plus stables. Bien que les fractions surfaciques déterminées par analyses d'images sur les échantillons M_{15_bis} CP et RLT n'aillent pas dans le sens de cette hypothèse avec un taux surfacique de cristallisations respectivement égale à 14,3 % et 11,6 %, la présence d'hétérogénéités semble toutefois avoir une influence sur les déplacements des porteurs de charges diminuant la conductivité électrique.

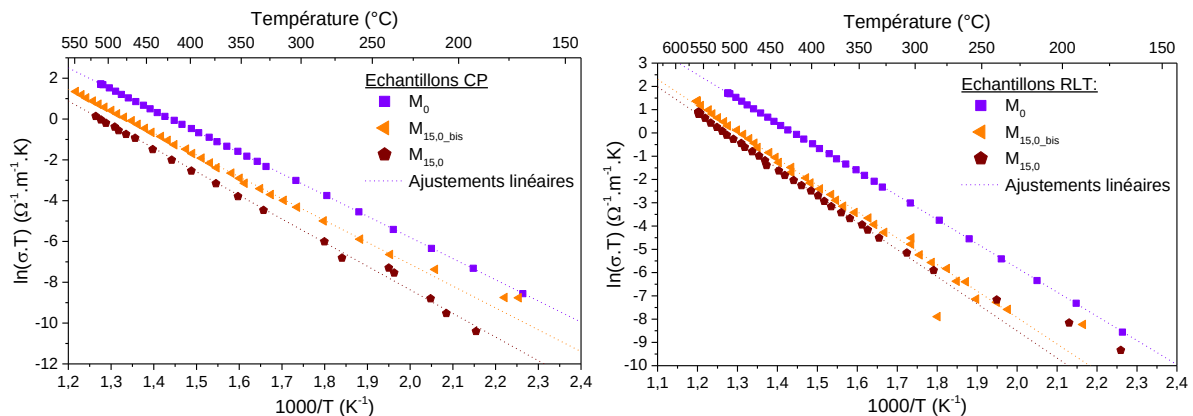


Figure V-17. Comparaison des courbes de conductivités du verre complémentaire $M_{15,0_bis}$ avec les verres M_0 et $M_{15,0}$ pour les deux scénarios de refroidissement (coulée sur plaque à gauche) et refroidissement lent (à droite). Les ajustements linéaires sont reportés en pointillés sur ces graphiques.

La Figure V-18 représente l'évolution de l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de l'ajustement linéaire réalisé, en fonction de la teneur en MoO_3 pour les deux scénarios de refroidissement.

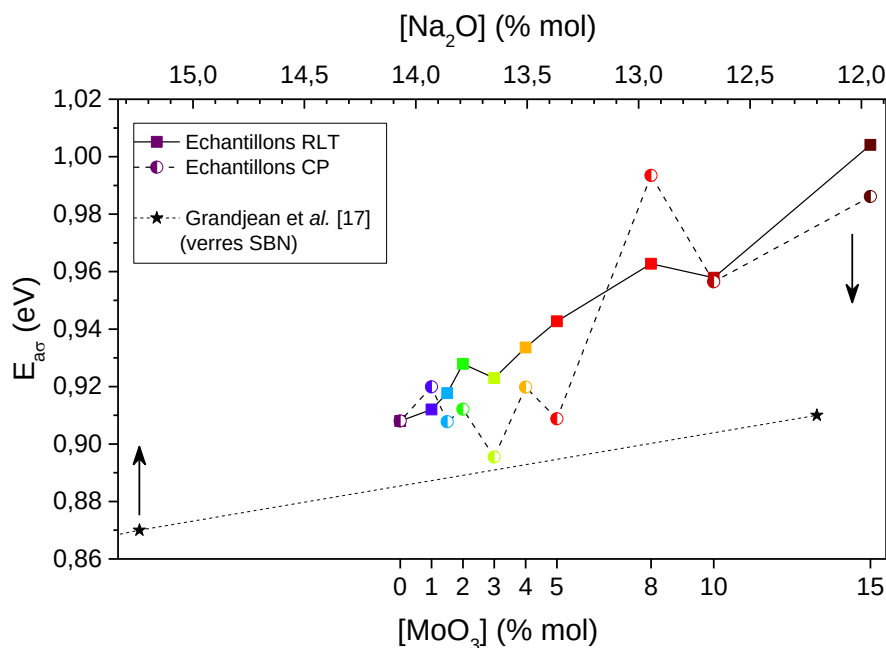


Figure V-18. Evolution de l'énergie d'activation des verres M_x obtenus par refroidissement lent (■) et par coulée sur plaque (●) en fonction de la teneur en oxyde de molybdène MoO_3 (échelle du bas) et en oxyde de sodium Na_2O (échelle du haut). Les énergies d'activation obtenues par Grandjean *et al.* [17] sur des verres ternaires du système $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$ sont reportées à titre de comparaison (★) et tracées en fonction de la teneur en oxyde de sodium Na_2O .

Bien que les résultats ne présentent pas d'évolution régulière, une tendance semble toutefois se dégager de ce graphique pour lequel les énergies d'activation des échantillons RLT et CP augmentent avec la teneur en molybdène (ou diminuent avec l'augmentation de la teneur en sodium). Cette évolution est en accord avec les données obtenues par A. Grandjean *et al.* [17] sur des verres ternaires appartenant au système $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$ et reportées à titre de comparaison sur le graphique de la Figure V-18. D'autre part, les valeurs d'énergie d'activation obtenues sur nos verres sont supérieures aux valeurs trouvées par ces auteurs. Afin d'expliquer cette différence, deux hypothèses peuvent être émises :

- Tout d'abord, les verres élaborés dans le cadre de cette thèse présentent des compositions incorporant 5 oxydes ce qui entraîne la formation d'une matrice vitreuse différente des verres ternaires étudiés par A. Grandjean *et al.*. En particulier, la présence de calcium au sein de nos verres peut apporter une contribution supplémentaire à la conductivité électrique via les cations Ca^{2+} dont la mobilité a déjà été étudiée dans des systèmes différents présentant des énergies d'activation plus élevées [30-32].
- Par ailleurs, les analyses microstructurales (DRX et MEB-EDS) présentées en amont ont révélé la formation de phases cristallisées pour les échantillons enrichis en oxyde de molybdène. Ces phases cristallisées, identifiées comme étant des molybdates incorporant du calcium ou du sodium - donc les espèces les plus mobiles dans notre cas - auraient pour conséquence un appauvrissement de ces éléments au sein de la matrice ce qui impacterait la conductivité électrique ainsi que son énergie d'activation.

Des observations supplémentaires peuvent être faites en comparant les valeurs d'énergies d'activation obtenues pour les deux scénarios de refroidissement. En effet il est possible d'observer que les énergies d'activation de la conductivité électrique des échantillons obtenus par refroidissement lent sont légèrement supérieures à celles des échantillons obtenus par coulée sur plaque (à l'exception de l'échantillon $M_{8,0}$) et que les variations sont moins importantes également dans le cas des échantillons RLT. Ces observations pourraient également s'expliquer par la formation des cristallisations favorisée dans les verres obtenus par refroidissement lent.

Afin de vérifier la correspondance entre la conductivité assurée par les ions ainsi que leur fréquence de saut, les énergies d'activations associées à ces deux phénomènes ont été comparées. Le Tableau V-6 présente les énergies d'activation déterminées à partir des ajustements linéaires des données de conductivités et de fréquences de saut de certains verres de la série M_x obtenus par refroidissement lent

Tableau V-6. Comparaison des valeurs des énergies d'activations ($E_{a\omega}$) et ($E_{a\sigma}$) obtenues à partir des ajustements linéaires des Figure V-12-(a) et Figure V-16 pour quelques verres de la série M_x RLT étudiés.

Echantillons	Energie d'activation	
	$E_{a\sigma}$ (eV)	$E_{a\omega}$ (eV)
M_0	0,91	1,05
$M_{1,0}$	0,91	0,91
$M_{3,0}$	0,92	0,95
$M_{8,0}$	0,96	1,06
$M_{10,0}$	0,96	1,04
$M_{15,0}$	1,00	1,13

D'après le Tableau V-6, on constate que les énergies d'activation issues des deux représentations respectent la même dépendance montrant une tendance à l'augmentation avec l'enrichissement en oxyde de molybdène. De manière générale, les énergies d'activation associées à la conductivité électrique et aux sauts des ions augmentent avec la diminution de la concentration en porteurs de charges que celle-ci soit due à la composition du matériau ou à la formation de cristallisations incorporant ces espèces mobiles porteuses de charges électriques et jouant potentiellement le rôle d'obstacles à leur transport (ces effets pouvant avoir lieu simultanément) [33-35]. Les propriétés électriques des échantillons de la série M_x ont montré une dépendance avec la composition et la microstructure décrite en détail dans cette section grâce à des analyses en fréquence et en température. Dans la section suivante, l'étude des propriétés diélectriques de ces mêmes verres est réalisée afin de voir si une influence similaire est obtenue.

V.1.ii.b) Evolution des propriétés diélectriques.

➤ Etude de la permittivité diélectrique et de l'angle de pertes

L'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative complexe ϵ_r^* calculées à partir des relations (II-74) pour les échantillons $M_{3,0}$ et $M_{15,0}$ obtenu par refroidissement lent en température est représentée en Figure V-19 sur les graphiques suivants.

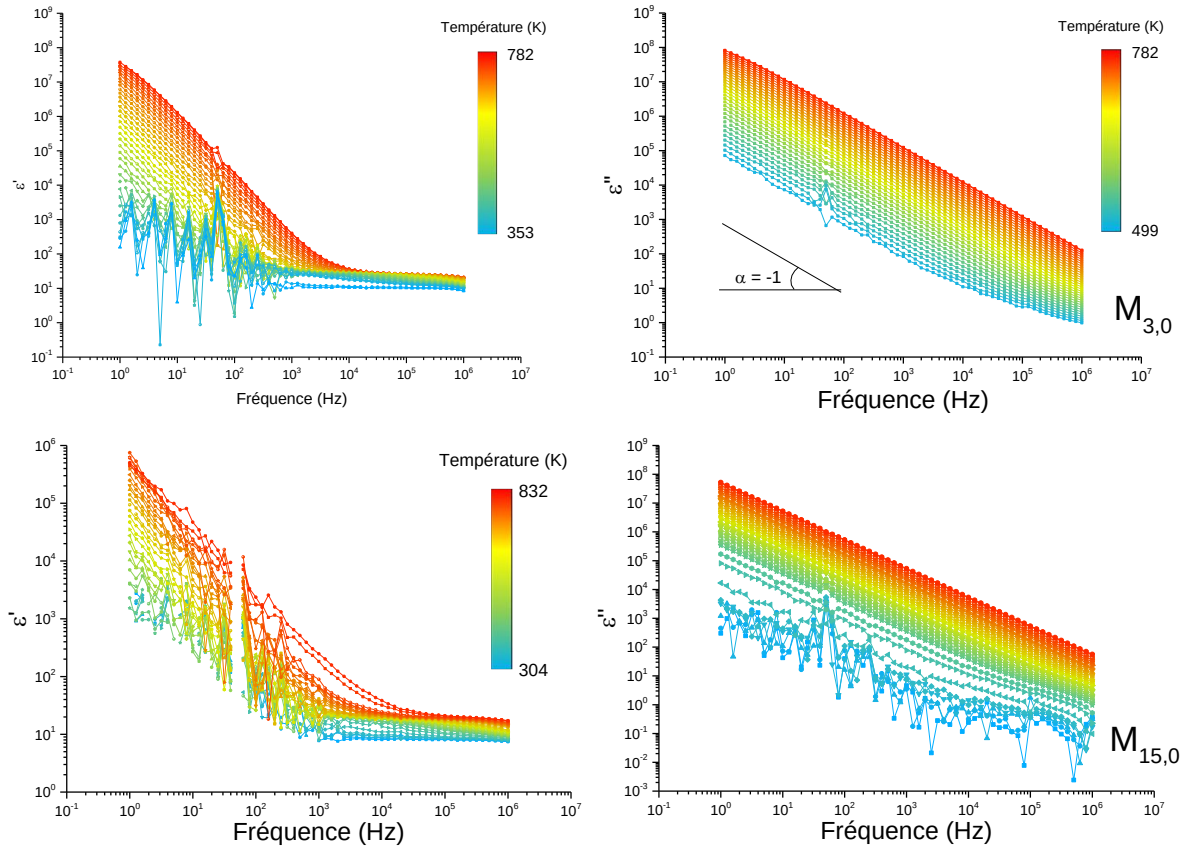


Figure V-19. Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative complexe en fonction de la fréquence à différentes températures pour l'échantillon M_{3,0} RLT (en haut) et M_{15,0} RLT (en bas).

A l'image des résultats obtenus pour la troisième strate du verre complexe vitrocristallin présentés IV.3.ii.c) du CHAPITRE IV précédent et publiés dans la revue *Journal of Nuclear Materials*, les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique relative suivent les mêmes évolutions en fonction de la fréquence avec une diminution des deux composantes lorsque la fréquence augmente. La partie réelle ϵ_r' représentée sur les graphiques de gauche tend vers une valeur limite aux hautes fréquences synonyme d'un phénomène de polarisation rapide au sein du matériau en accord avec les résultats de J. Simmons *et al.* [36] et de I. Kashif *et al.* [37] présentés dans le CHAPITRE II. D'autre part, l'augmentation de ϵ_r' lorsque la fréquence diminue s'explique par l'accumulation de charges au niveau du contact entre l'échantillon et les électrodes de mesure en platines (polarisation d'électrode). Sur les graphiques de droite, il est remarqué que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ_r'' décroît de façon linéaire avec la fréquence avec une pente voisine de -1 à l'exception des plus basses et plus hautes fréquences représentées ici. Cette évolution, généralement observée dans différents matériaux et en particulier dans les verres d'oxydes, a été attribuée par certains auteurs à un mécanisme de conduction majoritairement piloté par la conduction statique dc [38, 39]. Ceci s'explique simplement en reprenant l'expression de ϵ'' permettant son calcul et en recourant au logarithme :

$$\epsilon'' = \frac{\sigma' - \sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (\text{V - 4})$$

et

$$\log \epsilon'' = \log(\sigma' - \sigma_{dc}) - \log \omega - \log \epsilon_0$$

A partir de ces relations, on comprend alors facilement que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique décroît linéairement avec la fréquence en présentant une pente égale à -1 lorsque $\sigma' - \sigma_{dc} = \text{constante}$, comme cela est le cas dans la région du plateau sur la courbe de $\sigma'(\omega)$.

L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la température à différentes fréquences obtenue sur les échantillons M_{3,0} et M_{15,0} RLT est représentée sur les graphiques suivant en Figure V-20. Ces graphiques montrent que la partie réelle de la permittivité diélectrique augmente avec la température et vient confirmer que cette augmentation est plus marquée aux basses fréquences. Il est possible d'imaginer l'apparition d'un pic pour des températures plus élevées, augmentant lorsque la fréquence diminue. L'augmentation de ϵ' illustre la facilité avec laquelle les dipôles formés vont s'orienter sous l'influence du champ électrique [40]. Ces dipôles sont créés par les interactions entre la matrice vitreuse et les ions modificateurs et contribuent ainsi aux polarisations d'interfaces déjà mentionnées précédemment [41]. Aux plus basses températures, l'agitation thermique n'est pas suffisante, les dipôles ne peuvent pas s'orienter d'eux-mêmes ce qui explique l'absence de pic quelle que soit la fréquence. Avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique facilite cette polarisation et vient apporter une contribution à la permittivité diélectrique d'autant plus grande que la fréquence est faible. En effet aux basses fréquences les variations du champ électrique sont suffisamment lentes pour que les dipôles aient le temps de s'orienter. Ce pic, non observé sur les courbes associées à l'échantillon M_{15,0}, peut toutefois se manifester à des températures plus élevées.

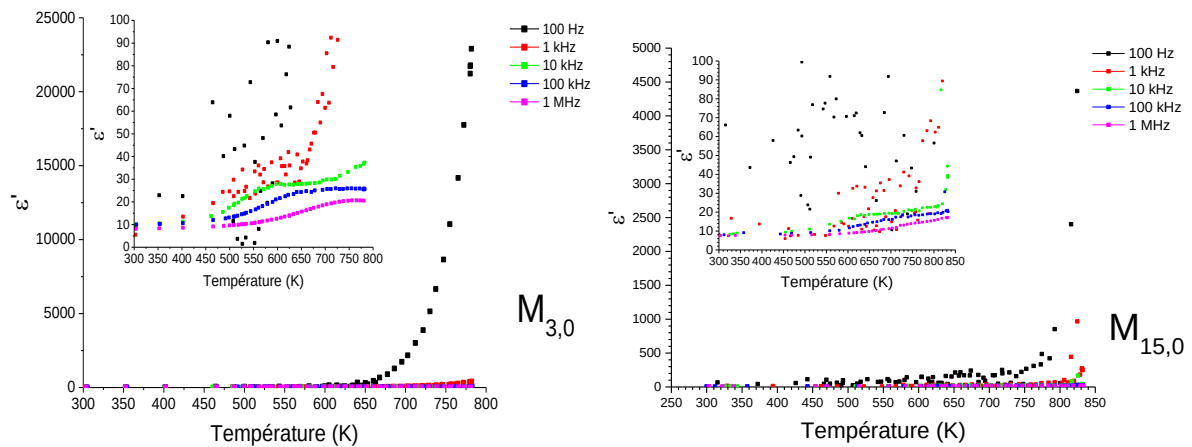


Figure V-20. Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences des échantillons M_{3,0} (à gauche) et M_{15,0} (à droite) obtenus à la suite d'un refroidissement lent en température

L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique relative complexe ϵ'_r mesurée à une température de 600 K, est représentée sur la Figure V-21, en fonction de la fréquence pour certains échantillons de la série M_x obtenus à la suite des deux scénarios de refroidissement effectués. Sur ces graphiques il est possible d'observer la même évolution quel que soit le scénario de refroidissement et pour l'ensemble des verres présentés. Après un signal assez bruité dans la zone basse fréquence pour laquelle ϵ'_r présente une diminution rapide avec l'augmentation de la fréquence associée à la polarisation d'électrode, sa valeur tend à se stabiliser dans la gamme de fréquence 1 kHz-1 MHz (même si une légère diminution peut être observée dans cet intervalle de fréquence).

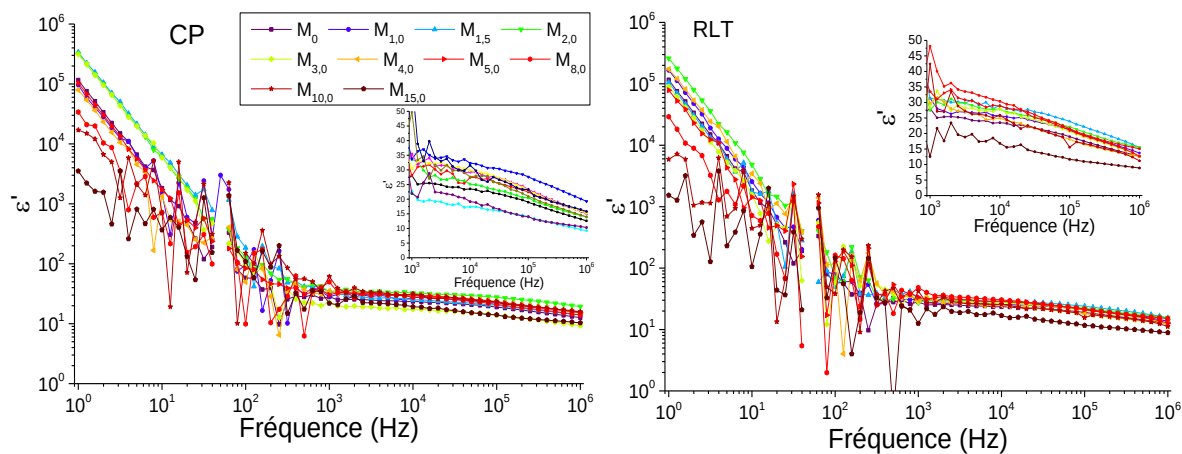


Figure V-21. Evolution de ϵ'' mesurée à 600 K en fonction de la fréquence pour quelques-uns des échantillons de la série M_x obtenus par coulée sur plaque (à gauche) et par refroidissement lent (à droite).

Les valeurs prises par les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique à 100 kHz de certains verres obtenus par coulée sur plaque sont représentées sur la Figure V-22 pour différentes températures. Comme décrit précédemment (Figure V-20), ϵ' montre une augmentation avec la température dans tous les échantillons étudiés associée à l'agitation thermique créée avec des valeurs allant de 9 à 32 en ne considérant pas celles obtenues sur l'échantillon contenant 3 % molaire de MoO_3 pour lequel une brusque diminution est obtenue.

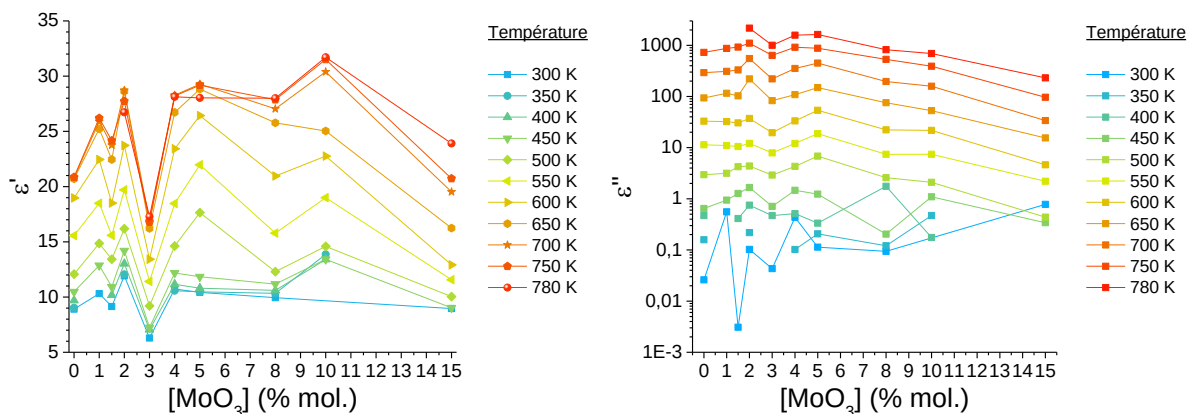


Figure V-22. Evolution de ϵ'_r (à gauche) et ϵ''_r (à droite) à différentes températures pour une fréquence de 100 kHz en fonction de la concentration en MoO_3 dans les verres obtenus par coulée sur plaque

La partie imaginaire quant à elle, diminue avec l'ajout de MoO_3 à l'exception des basses températures. Cette composante étant calculée à partir de σ' dont la dépendance vis-à-vis de la composition a été montrée et expliquée plus tôt dans ce chapitre, il est alors normal d'obtenir ce type de comportement.

Comme précisé dans le CHAPITRE IV, la tangente de l'angle de pertes $\tan \delta$ (ou facteur de dissipation) traduit la différence de phase entre le courant et la tension du signal électrique appliqué à l'échantillon et représente les pertes d'énergies au sein de ce dernier. Son étude permet principalement de déterminer les capacités isolantes des matériaux grâce à la démarche également présentée dans le chapitre 4.

Sur le graphique de la Figure V-23, l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence pour différentes températures, est représentée pour les échantillons $M_{3,0}$ et $M_{15,0}$ obtenus par refroidissement lent. Comme pour le verre complexe, l'évolution de $\tan \delta$ montre un pic de pertes se déplaçant vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. La valeur de $\tan \delta$ est également plus élevée lorsque la température augmente due aux pertes par conduction. En effet, comme précisé en amont, dans le cadre de cette étude, le calcul de la tangente de l'angle de perte a

été effectué en tenant compte de la conduction statique ce qui implique que les pertes dont il est question ici correspondent aux pertes totales ayant lieu au sein de l'échantillon par opposition aux pertes purement diélectriques qui prennent en compte uniquement les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative. La prise en compte de la conduction statique dans le calcul de $\tan \delta$ ajoute par conséquent une contribution supplémentaire d'autant plus grande que la conduction est importante, c'est-à-dire à haute température.

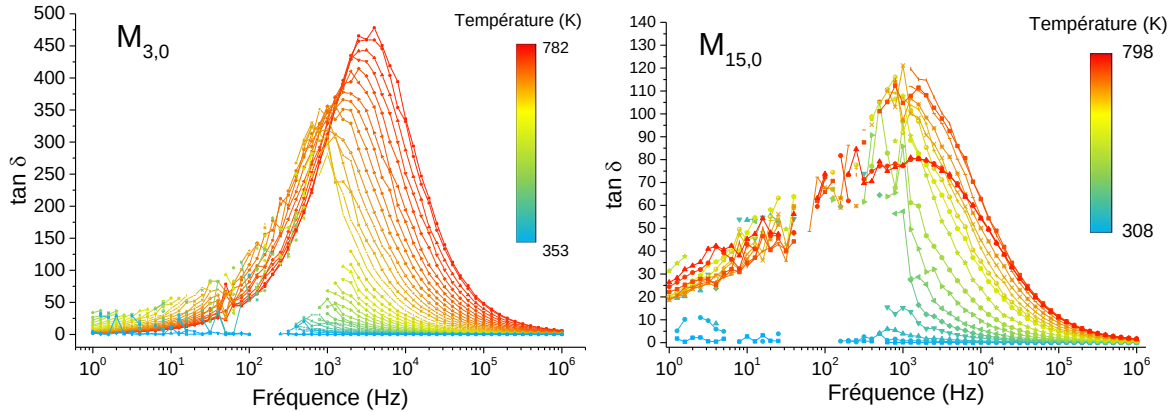


Figure V-23. Evolution de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ des échantillons $M_{3,0}$ et $M_{15,0}$ RLT à différentes températures en fonction de la fréquence. La plupart des bruits parasites et des points de mesures erronés ont été supprimés afin d'éclaircir le graphique.

A partir de ces graphiques et des équations présentées et utilisées précédemment pour vérifier les propriétés isolantes des échantillons (équations (IV-4)), on s'aperçoit que dans certaines conditions de températures et de fréquences, l'échantillon présenté ici montre des pertes totales importantes. Dans ces conditions, l'échantillon s'apparente plus à un matériau conducteur qu'à un matériau isolant. Cependant, il est également possible d'observer qu'à des hautes fréquences et en particulier à la fréquence de fonctionnement du procédé en creuset froid qui nous intéresse (300 kHz), les pertes totales diminuent de façon remarquable permettant d'affirmer que l'échantillon présente des propriétés isolantes intéressantes. Comme expliqué précédemment ces observations sont principalement liées à la conductivité statique des échantillons jouant un rôle primordial dans les pertes totales. De ce fait, plus le matériau sera conducteur et plus ses pertes totales seront élevées. Il est alors tout à fait imaginable que les échantillons de la série M_x les plus conducteurs, c'est-à-dire les plus riches en sodium (ou les moins riches en molybdène) soient *a contrario* ceux présentant les plus faibles propriétés isolantes. Afin de vérifier cela, le graphique de la Figure V-24 présente l'évolution de la tangente de l'angle de pertes totales de différents échantillons de la série M_x en fonction de la température à la fréquence de 100 kHz. Ce graphique présente bien une augmentation du facteur de dissipation d'une part avec la température pour une même composition et d'autre part une diminution avec l'ajout de molybdène (ou la diminution de sodium) pour une même température. Un effet de la microstructure des échantillons sur les valeurs de $\tan \delta$ peut aussi être suspecté. En effet, pour de faibles teneurs en MoO_3 , $\tan \delta$ ne montre pas de variations importantes tandis que pour les plus fortes teneurs entraînant, comme nous l'avons vu, la formation de nombreuses cristallisations dans la matrice, une diminution de la tangente de l'angle de pertes est observée. Il est toutefois difficile de dissocier l'effet de la composition de celui des cristaux sur les valeurs prises par l'angle de pertes.

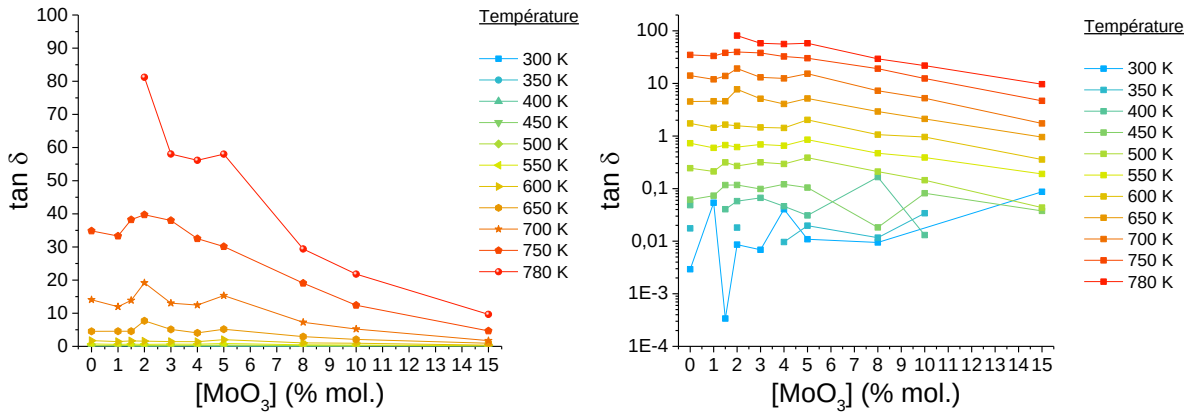


Figure V-24. Evolution de $\tan \delta$ avec la concentration en oxyde de molybdène à 100 kHz et à différentes températures. Les valeurs prises par $\tan \delta$ sont représentées dans une échelle logarithmique sur le graphique de droite pour permettre une meilleure visualisation de ses variations.

Ces différentes représentations ont permis d'étudier plus en détails l'influence des modifications de compositions et de microstructures sur les propriétés diélectriques des échantillons. En revanche, elles ne permettent pas de s'affranchir des phénomènes parasites présents aux basses fréquences liés principalement à la polarisation d'électrode ce qui prive l'accès à des informations supplémentaires potentiellement présentes dans ces gammes de fréquences. Afin de pallier ce problème, il est généralement admis dans la littérature de recourir à un autre formalisme faisant appel au module diélectrique complexe afin de minimiser ces effets de polarisation [28, 42, 43]. Les composantes réelle et imaginaire de ce module diélectrique sont présentées dans la suite de cette partie.

➤ Etude du module diélectrique

Les composantes du module diélectrique complexe M^* étudiées dans cette section sont déterminées pour rappel en calculant l'inverse de la permittivité diélectrique complexe ($M^* = 1/\epsilon^*$). Les parties réelle et imaginaire du module diélectrique s'expriment alors de la façon suivante :

$$\begin{cases} M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \\ \text{et} \\ M'' = \frac{-\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \end{cases} \quad (V - 5)$$

L'évolution de ces composantes en fonction de la fréquence est représentée sur les graphiques de la Figure V-25 suivante dans le cas de l'échantillon $M_{3,0}$ RL/T à différentes températures.

Sur le graphique de gauche représentant l'évolution de la partie réelle du module diélectrique en fonction de la fréquence, la zone située aux basses fréquences dans laquelle se manifeste la polarisation d'électrode est caractérisée par une valeur de M' proche de zéro permettant d'affirmer que les phénomènes de polarisation sont très atténués (ou très peu visibles) dans cette représentation et peuvent donc être ignorés [43]. Lorsque la fréquence augmente, M' augmente également et son évolution présente un épaulement dont la valeur tend vers une limite communément notée M'_∞ dans la littérature [28, 43-45]. Par ailleurs, cette valeur limite diminue avec la température. La région comprise entre ces deux zones représente une zone de dispersion associée généralement à la relaxation de la conductivité [28, 42, 44, 45].

Sur le graphique de droite représentant l'évolution de la partie imaginaire du module diélectrique en fonction de la fréquence, la polarisation d'électrode à basse fréquence est également très atténuée et des pics de relaxation sont observés se déplaçant vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Ce déplacement est une indication permettant d'affirmer que le processus

de relaxation au sein de l'échantillon étudié est dépendant de la température [12]. Ces pics de relaxation sont caractérisés par une forme asymétrique et sont centrés approximativement dans la région dispersive de la partie réelle M' . La fréquence associée à ce pic est notée f_{max} ou ω_{max} (avec $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$) et caractérise le passage d'une zone à basse fréquence dans laquelle le déplacement des porteurs de charges est effectué sur de longues distances vers une zone haute fréquence dans laquelle les porteurs de charges sont piégés dans des puits de potentiels, montrant des mouvements de faibles amplitudes autour d'une position d'équilibre [42, 45].

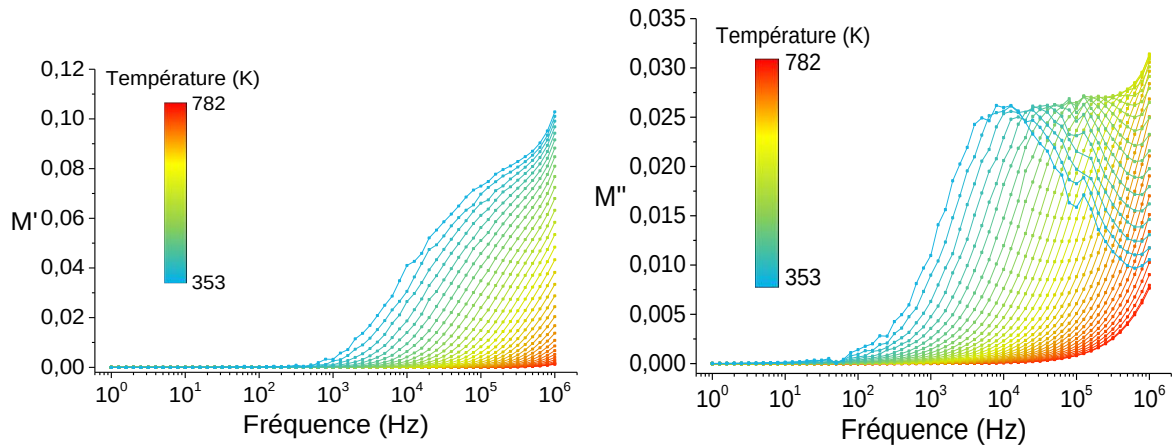


Figure V-25. Evolution en fonction de la fréquence des parties réelles et imaginaires du module diélectrique complexe pour l'échantillon $M_{3,0}$ RLT à différentes températures

L'étude des parties réelle et imaginaire du module diélectrique par rapport à la composition des échantillons a également été réalisée et est présentée sur la Figure V-26 suivante. Les graphiques de cette figure montrent d'une part l'évolution de M' en fonction de la fréquence pour quelques échantillons obtenus par coulée sur plaque et par refroidissement lent et d'autre part l'évolution de M'' en fonction de la fréquence pour ces mêmes échantillons.

Sur les graphiques représentant la partie réelle du module diélectrique, il est possible d'observer l'influence de la composition sur l'évolution de M' avec la fréquence. En effet, pour les deux scénarios de refroidissement, les courbes des verres les plus riches en oxyde de molybdène montrent des valeurs supérieures à celles des verres les moins riches.

Afin d'apporter des éléments de compréhension supplémentaire, les graphiques montrant la dépendance en fréquence de M'' sont utilisés. Sur ces graphiques, un pic de relaxation est obtenu sur l'ensemble des verres pour les deux scénarios de refroidissement réalisés. Dans le cas des échantillons obtenus par coulée sur plaque, les pics de relaxation semblent plus étalés que pour les échantillons obtenus par refroidissement lent. Cela donne une première indication sur les mouvements des porteurs de charges dans ces échantillons qui présentent de légères différences. En se concentrant uniquement sur les courbes relatives aux échantillons CP, il est possible d'observer que les pics de relaxation sont placés à haute fréquence dans le cas des échantillons les moins riches en MoO₃. Cela signifie que les déplacements sur de longues distances s'effectuent sur une gamme de fréquence plus large dans le cas des échantillons pauvres en molybdène. En d'autres termes, le piégeage des porteurs de charges au sein des échantillons est obtenu à des plus hautes fréquences dans le cas des verres moins riches en oxyde de molybdène.

Afin d'expliquer cette observation, il est possible d'imaginer que les cristallisations favorisées dans le cas des échantillons les plus riches en MoO₃ peuvent freiner ou stopper le déplacement des porteurs de charges. Les mouvements de ces porteurs passeraient alors de déplacements sur de longues distances à des déplacements locaux dans des puits de potentiels suite à l'interaction avec une phase cristallisée formée dans l'échantillon. Cette explication peut être confirmée en comparant maintenant les évolutions de M'' dans les échantillons de verres CP et RLT. Les pics de relaxation des échantillons de verre RLT semblent être légèrement déplacés vers les basses fréquences par rapport aux pics obtenus sur les échantillons CP. Comme il a été montré et expliqué précédemment, le scénario de refroidissement lent appliqué à nos échantillons favorise la formation de phases

cristallisées plus stables et plus nombreuses que dans le cas des échantillons obtenus par coulée sur plaque. Ces phases cristallisées plus nombreuses constituent autant de barrières supplémentaires à franchir pour les porteurs de charges qui ont plus de chance d'être freinés voire stoppés et de se retrouver finalement piégés dans des puits de potentiel.

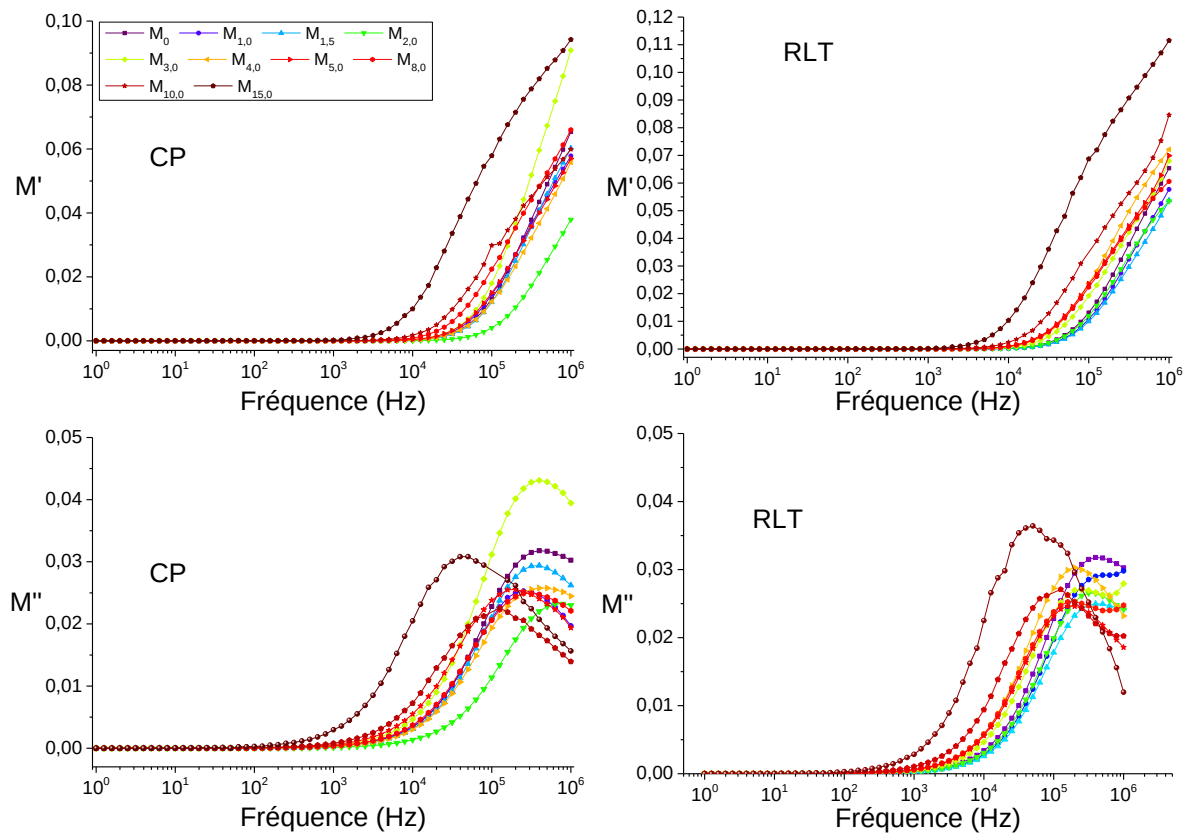


Figure V-26. Evolution des parties réelles (M') (au-dessus) et imaginaires (M'') (en dessous) du module diélectrique en fonction de la fréquence pour quelques échantillons de verre de la série M_x obtenus par coulée sur plaque (à gauche) et par refroidissement lent (à droite). Ces graphiques montrent les résultats obtenus pour une température de 600 K.

Dans cette partie, nous avons vu comment les modifications de compositions et microstructurales pouvaient agir sur les propriétés électriques et diélectriques de nos échantillons. Il a été montré qu'en plus de l'influence d'une diminution des entités mobiles telles que l'ion sodium Na^+ , la formation de phases cristallisées favorisées par l'ajout d'oxyde de molybdène avait comme conséquence une diminution de la conductivité électrique. Afin d'expliquer ce phénomène, les propriétés diélectriques ont été étudiées grâce à différents formalismes ayant permis d'avancer une première interprétation. Les phases cristallisées formées au cours du refroidissement des échantillons représentent des obstacles aux porteurs de charges lorsque ceux-ci rentrent en mouvements sous l'effet d'un champ électrique. Lorsque ces phases sont absentes ou peu nombreuses, c'est-à-dire, à des faibles concentrations en MoO_3 , les porteurs de charges se déplacent normalement au sein de la matrice sur de longues distances lorsque la fréquence est faible, contribuant ainsi à la conductivité électrique statique ou sur de plus faibles distances lorsque la fréquence est élevée. A des plus fortes concentrations en MoO_3 , les phases cristallisées deviennent plus nombreuses et perturbent les chemins de déplacements des porteurs impactant par conséquent la conductivité électrique de l'échantillon. La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats obtenus sur la deuxième série de verres simplifiés incorporant de l'oxyde de ruthénium.

V.2. Influence de l'ajout de ruthénium sur la structure et les propriétés électriques des verres – série R_x

Les échantillons de verres simplifiés de la série R_x présentés dans cette section ont été élaborés et caractérisés dans le but d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes électriques et diélectriques pouvant avoir lieu au sein d'un verre complexe de type verre de conditionnement de PF présenté dans le CHAPITRE IV. A l'image de la série M_x, l'intérêt s'est porté sur la strate 3 constitutive du reliquat de ce verre du fait de son comportement électrique particulier causé par la présence d'hétérogénéités de type platinoïdes (billes de PdTe et aiguilles de RuO₂). L'étude de l'incorporation d'oxyde de ruthénium (sous forme de poudre de RuO₂) dans une matrice de verre à 4 oxydes R₀ (= M₀) a donc été choisie à cet effet et en complément de travaux précédents sur des compositions similaires [46-50]. Par ailleurs, l'ajout de particules de platinoïde de type RuO₂ au sein de matrice vitreuse est également connu pour modifier la viscosité à haute température du matériau composite [51-53]. En plus de présenter les propriétés microstructurales et électriques obtenues sur nos échantillons et de les comparer à des travaux issus de la littérature, nous tentons donc ici d'établir un lien entre ces propriétés et les propriétés rhéologiques d'échantillons de verre de compositions relativement proches aux nôtres. Dans un premier temps, la structure des verres de la série R_x est brièvement présentée au travers de photographies puis plus finement par des clichés obtenus au microscope électronique à balayage. La diffraction des rayons X permet ensuite de confirmer la présence de phases cristallines et d'identifier leur nature. Des analyses complémentaires sont aussi effectuées via des calculs thermodynamiques et par mesures de densité. Pour terminer, les propriétés électriques des échantillons à l'état solide et à l'état liquide sont présentées permettant d'étudier l'impact de l'ajout de RuO₂ dans nos verres via une caractérisation macroscopique par impédancemétrie et locale par microscopie en champ proche.

V.2.i. Caractérisations microstructurales des échantillons

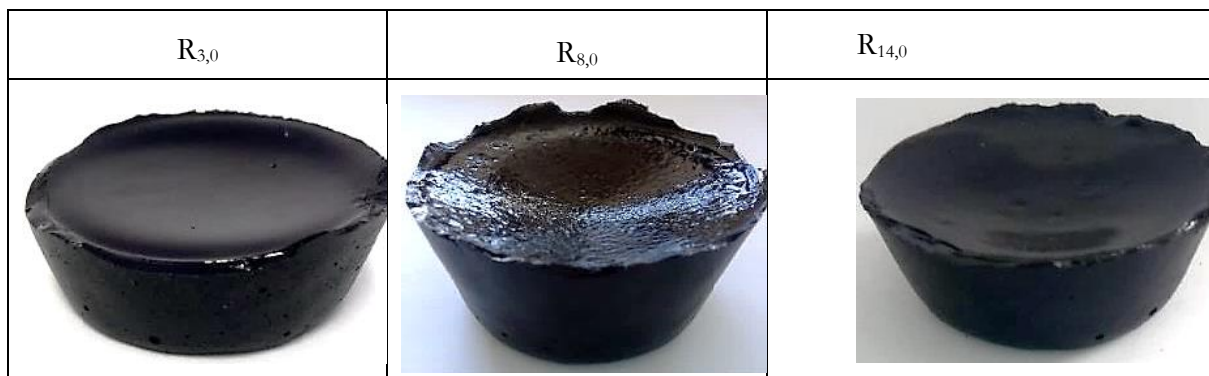
Dans le cadre de cette étude, les verres de cette série R_x, de formule générale : $x \text{ RuO}_2 - (1 - x) (66,5 \text{ SiO}_2 - 14,07 \text{ Na}_2\text{O} - 10,77 \text{ B}_2\text{O}_3 - 8,66 \text{ CaO})$, ont été caractérisés uniquement après avoir suivi un refroidissement lent en température. L'incorporation de particules de platinoïdes de type RuO₂ dans des matériaux vitreux présente en effet l'inconvénient d'augmenter considérablement la viscosité à haute température de plusieurs ordres de grandeur [51-53] empêchant ainsi une trempe efficace par coulée sur plaque. Le refroidissement dans le creuset et le démoulage du verre présentent aussi l'avantage de pouvoir observer la répartition des platinoïdes dans le creuset et de vérifier s'il y a eu sédimentation à l'élaboration. Les aspects liés à la microstructure des échantillons de cette série de verre sont développés dans cette partie.

V.2.i.a) Analyses visuelles, microscopiques et cristallographiques

Le Tableau V-5 présente les photographies des échantillons de la série R_x. Pour rappel, la nomenclature de cette série d'échantillons a été établie de sorte que la valeur prise par la variable x corresponde au pourcentage massique en RuO₂ et non molaire comme dans le cas de la série M_x.

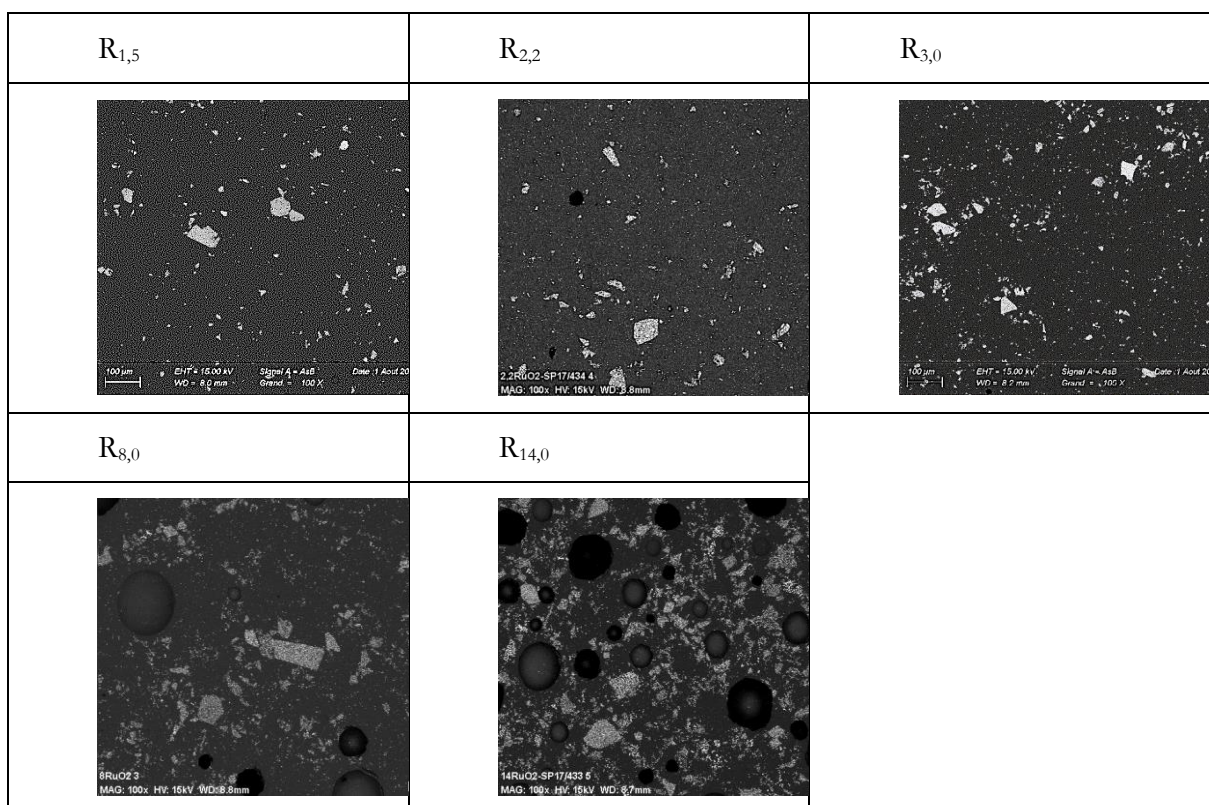
Tableau V-7. Photographies des échantillons de la série R_x

R ₀ (= M ₀)	R _{1,5}	R _{2,2}
		



D'après ces photographies, on constate que l'ajout d'oxyde de ruthénium même en faible quantité entraîne une opacification totale des verres liée à la non dissolution des platinoïdes dans le réseau vitreux. De plus, après refroidissement, les deux verres les plus chargées R_{8,0} et R_{14,0} ont montré une importante porosité visible à l'œil nu, en particulier sur l'échantillon R_{8,0}. Les clichés MEB des différents échantillons présentés dans le Tableau V-7 viennent confirmer ces observations avec la présence de bulles pour les deux échantillons les plus riches en RuO₂. Ces clichés mettent également en évidence l'enrichissement des verres en oxyde de ruthénium avec une quantité de particules de platinoïdes et d'agglomérats plus importante.

Tableau V-8. Clichés MEB de différents échantillons de la série R_x (grossissement x100)



Sur des images acquises à des grossissements supérieurs sur l'échantillon R_{8,0} et présentées en Figure V-27, les particules de RuO₂ se présentent sous forme de polyèdres contrairement à la géométrie en aiguilles obtenue pour le verre complexe verre de conditionnement de PF et illustrée dans le chapitre précédent. Cette différence de morphologie du RuO₂ entre nos verres simplifiés et le verre complexe verre de conditionnement de PF, a déjà été mise en évidence par plusieurs auteurs [50, 54]. Elle provient de la transformation des grains de poudre de RuO₂ en aiguilles favorisée par certains précurseurs lors de l'élaboration du verre complexe verre de conditionnement de PF, ces précurseurs n'étant pas présents dans les compositions des verres de notre série R_x justifiant ainsi l'obtention de formes polyédriques uniquement.

Toujours d'après ces clichés MEB, il est possible d'estimer la taille des particules de RuO_2 ainsi que celle des agrégats. Pour les polyèdres de RuO_2 , celle-ci varie entre le submicronique et une dizaine de microns tandis que les agrégats peuvent atteindre plusieurs centaines de microns. Ces agrégats sont, par ailleurs, composés de particules individuelles polyédriques de différentes tailles mais toujours comprises entre le submicronique et la dizaine de microns. Les dimensions observées à la fois pour les particules et les agrégats sont en accord avec celles notamment rapportées par C. Simonnet [50].

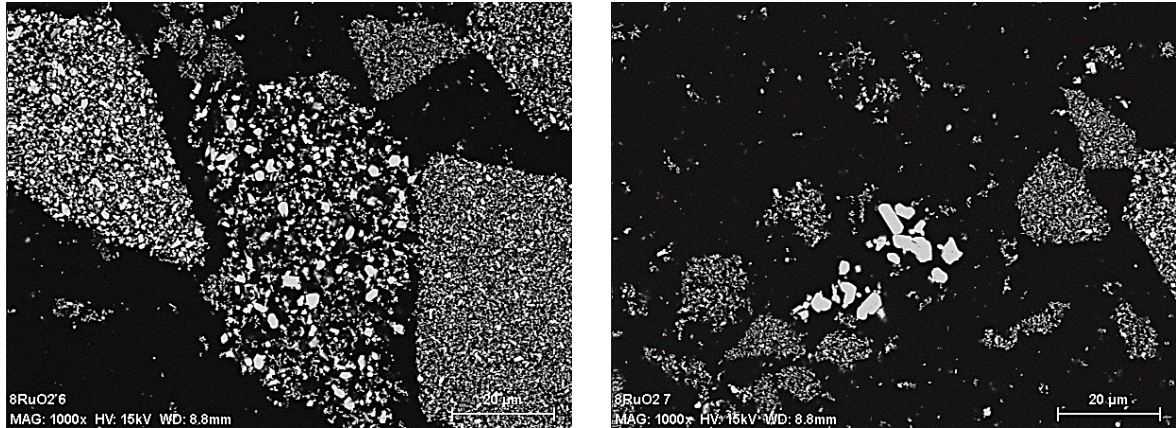


Figure V-27. Clichés MEB de l'échantillons de la série $R_{8,0}$ acquis à un grossissement $\times 1000$

Sur la Figure V-28, une image MEB du verre $R_{2,2}$ et les spectres EDS associés sont présentés mettant en avant l'incorporation de ruthénium et d'oxygène dans ces particules.

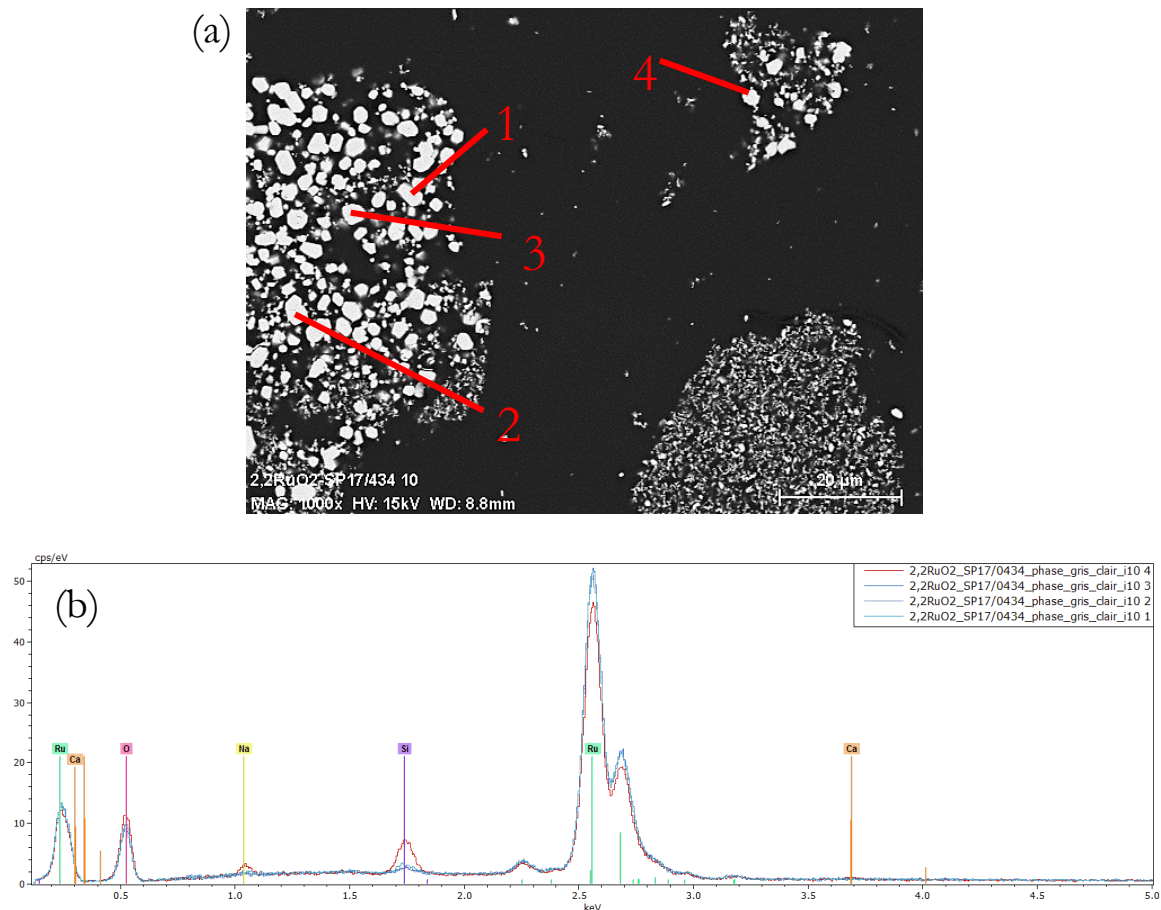


Figure V-28. (a) Image MEB obtenue sur l'échantillon $R_{2,2}$ mettant en évidence les particules de RuO_2 en gris clair au sein de la matrice vitreuse en gris foncé. (b) Spectres EDS correspondant aux pointés identifiés sur l'image MEB.

L'ensemble des diffractogrammes obtenus sur les échantillons de la série R_x sont présentés sur la Figure V-29. A partir de ceux-ci, il est possible d'observer d'une part l'état amorphe du verre R_0 dont la composition est exempte d'oxyde de ruthénium et d'autre part l'état partiellement cristallisé des échantillons dès lors qu'ils incorporent du RuO_2 . Par ailleurs, pour l'ensemble de ces échantillons partiellement cristallisés, une seule phase a été identifiée correspondant à la phase RuO_2 de structure rutile. Enfin, il apparaît clairement que les pics de diffraction s'intensifient avec l'enrichissement des échantillons en oxyde de ruthénium.

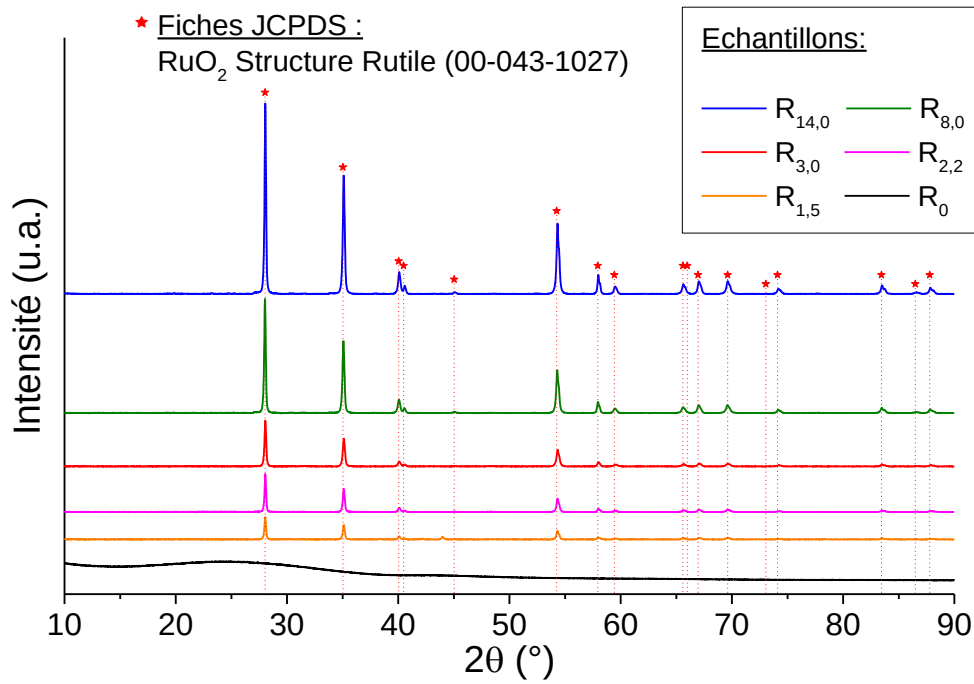


Figure V-29. Diffractogrammes des échantillons de la série R_x . L'indexation des pics de diffraction de cet échantillon a permis de mettre en évidence la présence de la phase RuO_2 (fiches JCPDS n° : 00-043-1027)

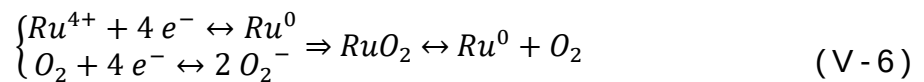
Concernant l'observation des bulles de plus en plus nombreuses et de plus en plus importantes en termes de taille, nous proposons d'apporter quelques éléments de compréhension dans la section suivante au sujet de leur origine et de leur évolution lors de l'élaboration des verres de la série R_x .

V.2.i.b) Réflexion sur la formation et l'évolution des bulles

➤ Origine des bulles dans les échantillons de verre de la série R_x

Afin d'expliquer l'origine de ces bulles, deux hypothèses peuvent être avancées :

- Une première explication concerne la méthode de préparation et d'élaboration des échantillons. Les verres ont été élaborés à partir d'un mélange de poudres entraînant naturellement un piégeage d'air au départ de l'élaboration. A cela vient s'ajouter l'incorporation de sodium par le précurseur carbonaté Na_2CO_3 pouvant également être source de bulles (de CO_2) lors de la montée en température de nos échantillons.
- Un deuxième phénomène en lien avec l'état redox du verre durant son élaboration peut être envisagé. En effet, le ruthénium est susceptible de se retrouver sous plusieurs états d'oxydation allant de 0 à +VIII mais il est généralement observé dans des matériaux vitreux aux états 0 et +IV correspondant respectivement à du Ru métal et du RuO_2 [54-56]. La coexistence de ces deux espèces est pilotée par la fugacité en oxygène elle-même dépendante de la température. Cette coexistence est alors traduite par les réactions suivantes mettant en jeu les couples rédox Ru^{4+}/Ru^0 et O_2/O^{2-} :



- En fonction de la température du bain de verre, de la fugacité en oxygène lors de l'élaboration ainsi que de la quantité d'oxyde de ruthénium initiale, la réduction du RuO_2 en Ru métal, si elle a lieu, entraînera la formation plus ou moins importante d'oxygène. La Figure V-15 issue des travaux de Pinet *et al.* [55] permet d'illustrer les conditions de coexistence de Ru^0 et RuO_2 pour différentes températures.

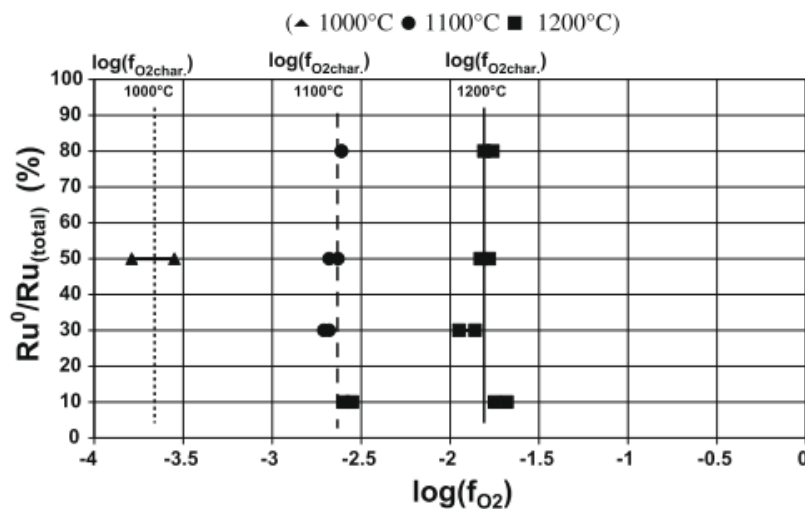


Figure V-30. Evolution du rapport redox entre Ru^0 et RuO_2 en fonction de la fugacité en oxygène pour différentes températures [55]

Au vu de leur composition, les verres de notre série R_x ne présentent a priori aucun pouvoir redox capable d'abaisser suffisamment la fugacité en oxygène pour déplacer l'équilibre thermodynamique mentionné précédemment. Par conséquent, cet équilibre est dans notre cas, uniquement régi par le ruthénium. Pour rappel, les échantillons de cette série ont été élaborés à 1100 °C ou 1200 °C en four à moufle à la pression atmosphérique. Dans de telles conditions de température et de pression, la réduction du RuO_2 en Ru^0 n'est pas envisageable thermodynamiquement. Un calcul basé sur la méthodologie CALPHAD et réalisé à l'aide du logiciel Thermo-Calc nous a permis de déterminer la température à laquelle la réduction de l'oxyde de ruthénium seul devrait avoir lieu. Ce calcul, dont le résultat est illustré sur la Figure V-31, repose sur la base de données construite par Gossé *et al.* [57] à partir notamment des travaux réalisés par Bell et Tagami en 1963 [58] pour déterminer la température de décomposition de RuO_2 . Cette température, en accord avec les résultats de Gossé *et al.* et de Bell et Tagami [57, 58], se situe autour de 1542 °C, soit à une température bien supérieure à nos températures d'élaboration.

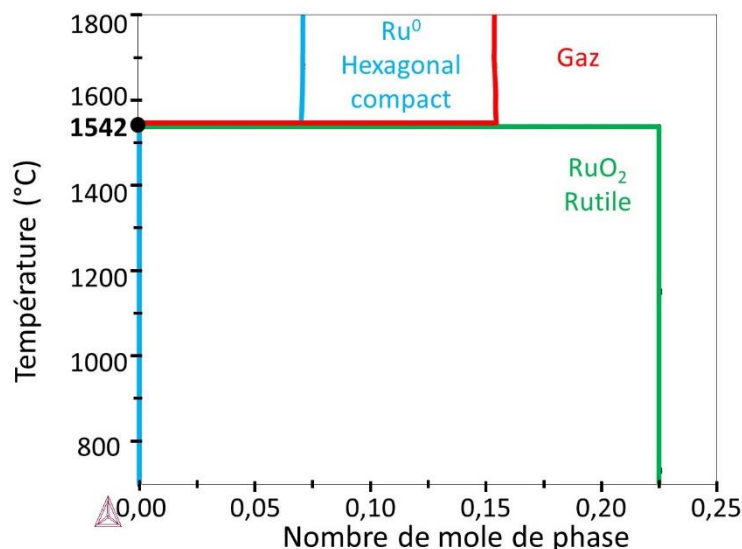


Figure V-31. Chemin de solidification du ruthénium issu du logiciel Thermo-Calc

A partir de ce constat, l'hypothèse de la formation de bulles issue de la réaction d'oxydoréduction (V-6) du couple Ru^{4+}/Ru^0 n'est pas recevable dans les conditions d'élaboration de nos échantillons. De plus, les résultats de DRX présentés précédemment n'ont révélé la présence d'aucune autre phase et en particulier de ruthénium sous forme métallique Ru^0 confirmant ainsi qu'aucun phénomène de réduction n'a eu lieu au sein de nos échantillons au cours de leur

élaboration. L'origine de ces bulles serait alors uniquement le résultat de l'air piégé initialement dans le mélange intime de poudre associé au gaz formé par le précurseur carbonaté Na_2CO_3 . Bien que la pérennité de ces bulles reste peu probable du fait de l'application d'un pallier de décarbonatation puis de la réalisation d'un broyage intermédiaire lors de l'élaboration (Cf Figure III-5), cette hypothèse reste la plus recevable. En admettant cette dernière, il est maintenant nécessaire de comprendre d'une part pourquoi les verres de la série R_x ne présentent pas tous des bulles et qu'il n'en aient été observées que dans les échantillons $R_{8,0}$ et $R_{14,0}$ et d'autre part comment celles-ci évoluent-elles au sein de ces échantillons et impactent leurs propriétés électriques ?

Des mesures de densités réalisées sur l'ensemble des échantillons de cette série et des résultats issus de la littérature permettent d'apporter des éléments de réponses à ces questions.

➤ Comportement des bulles au sein des échantillons de verres de la série R_x

La mesure de densité permet avant tout de déterminer le volume de matière à introduire dans le creuset pour les mesures de conductivité à haute température, elle est donc systématiquement réalisée en amont de chaque mesure. Dans le cadre de notre étude, la densité a également été déterminée à la suite des mesures électriques de façon à observer l'évolution du matériau au cours du cycle de température imposé lors des essais.

A partir des mesures de densité, la fraction massique en RuO_2 (x_{RuO_2}) peut être estimée suivant l'équation suivante connue sous le nom de loi des mélanges :

$$x_{\text{RuO}_2} = \frac{d_{\text{RuO}_2}}{d_{\text{composite}}} \times \frac{d_{\text{matrice}} - d_{\text{composite}}}{d_{\text{matrice}} - d_{\text{RuO}_2}} \quad (\text{V} - 7)$$

où d_{matrice} et $d_{\text{composite}}$ représentent respectivement les densités de la matrice seule (verre R_0 ou M_0) et des verres enrichis en RuO_2 et d_{RuO_2} correspond à la densité de l'oxyde de ruthénium issue de la littérature et prise égale à 6,97 [48]. Il est important de préciser que l'expression de cette loi des mélanges suppose que la matrice et les particules ne sont pas miscibles entre elles, c'est-à-dire que les éventuels phénomènes d'interactions sont négligés.

Le Tableau V-7 regroupe les résultats de densités obtenues et les fractions massiques en RuO_2 calculées pour les échantillons de la série R_x avant et après leur mesure de conductivité électrique.

Tableau V-9. Résultats de densité déterminée avant et après mesures de conductivité électrique et fraction massique en RuO_2 calculée pour l'ensemble des verres de la série R_x .

Verres	Densité $d_{\text{composite}}$		x_{RuO_2} (% massique)	
	(avant conductivité)	(après conductivité)	(avant conductivité)	(après conductivité)
$R_0 (=M_0)$	2,5153	2,5154	0,0000	0,0000
$R_{1,5}$	2,5271	2,5327	0,73	1,07
$R_{2,2}$	2,5348	/	1,20	/
$R_{3,0}$	2,5492	2,5641	2,08	2,97
$R_{8,0}$	2,3808	2,5948	/	4,79
$R_{14,0}$	2,4642	2,4458	/	/

A partir des valeurs de densités obtenues avant et après mesures de conductivité électrique, il est possible d'observer l'influence des bulles de gaz sur les échantillons $R_{8,0}$ et $R_{14,0}$. En effet, alors que la densité des échantillons avant mesure de conductivité augmente avec l'ajout de RuO_2 jusqu'à une concentration de 3 % massique, les échantillons plus riches en oxyde de ruthénium dans lesquels la quantité de bulles est importante, montrent une densité plus faible avec une valeur inférieure à celle de la matrice R_0 . A ces observations viennent s'ajouter les résultats obtenus après mesure de conductivité électrique montrant une augmentation de la densité des échantillons sur

toute la gamme de concentration en RuO_2 sauf pour le verre $\text{R}_{14,0}$ et avec des valeurs toujours impactées par la présence de bulles. Cela peut s'expliquer par le fait que les mesures de conductivités sont réalisées à la fois sur des petites quantités de matières et lors d'un cycle complet en température favorisant ainsi le dégagement des bulles contenues initialement mais tout de même insuffisant dans le cas des fortes concentrations en RuO_2 . Dans la suite de notre raisonnement, seules les densités déterminées après la mesure de conductivité seront considérées.

Le recours à la loi des mélanges exprimée au travers de l'équation (V-7) permet de comparer nos mesures de densités avec les résultats théoriques. Sur la Figure V-32 illustrant cette comparaison, il est possible de constater que les valeurs expérimentales sont en adéquation avec les valeurs théoriques uniquement pour les faibles concentrations en RuO_2 (jusqu'à 3 % massique) validant ainsi l'emploi de cette loi pour les calculs dans cette gamme de concentration. Par ailleurs, pour des concentrations plus élevées, les valeurs expérimentales s'éloignent des valeurs théoriques et deviennent inférieures à celles-ci. Cette différence peut s'expliquer par la porosité rémanente des échantillons enrichis en RuO_2 mais également par le fait que la courbe théorique est basée sur une absence d'interaction entre les particules et la matrice entraînant *de facto* une surestimation dans le calcul de la densité théorique du composite. Au vu des résultats obtenus, les interactions seraient négligeables dans le cas des faibles concentrations de RuO_2 (jusqu'à 3 %) mais ne pourraient plus l'être pour des teneurs supérieures. Ces observations sont en accord avec les études réalisées par R. Pflieger *et al.* sur des matériaux composites similaires aux nôtres [48] qui avaient évalué cette surestimation à hauteur de 0,4 % pour une teneur en RuO_2 égale à 4 % massiques et de 0,7 % pour une teneur égale à 8 % massiques. Cependant, dans notre cas, l'écart est plus important avec une densité surestimée de 2 % pour l'échantillon $\text{R}_{8,0}$ et de 11 % pour l'échantillon $\text{R}_{14,0}$. Cette différence peut s'expliquer en partie par le fait que pour déterminer la densité de leurs échantillons, les auteurs ont pris en compte d'une part la volatilisation du RuO_2 lors de l'élaboration des verres et ont considéré d'autre part une relation linéaire entre la densité de leurs composites et la fraction massique en RuO_2 .

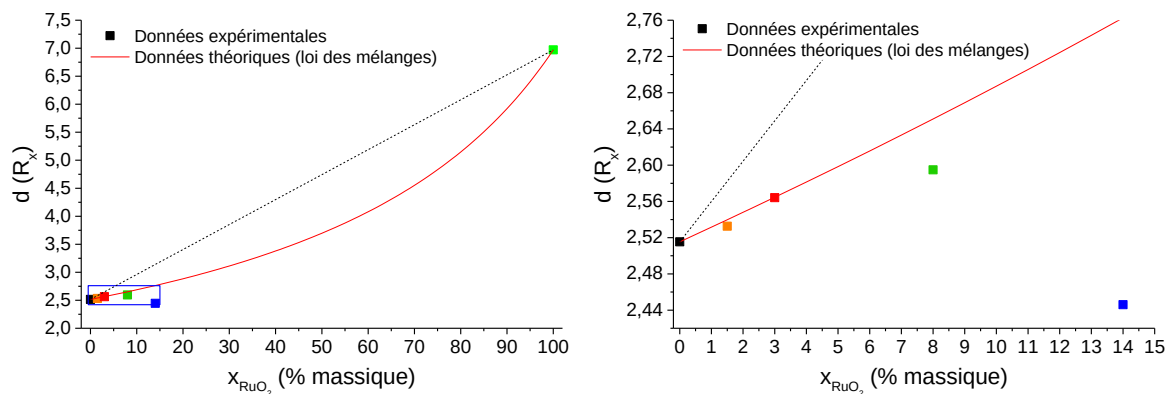


Figure V-32. Comparaison de la densité théorique (—) basée sur la loi des mélanges et de la densité mesurée expérimentalement (■) des échantillons de la série R_x . Les traits en pointillés représentent une ligne directrice pour les yeux correspondant à une évolution linéaire de la densité des composites avec la concentration en RuO_2 selon la formule suivante : $d_{\text{composite}} = x_{\text{RuO}_2} \times d_{\text{RuO}_2}$.

L'influence des bulles sur la densité ayant été décrite, un dernier point reste à éclaircir concernant leur rémanence dans les échantillons $\text{R}_{8,0}$ et $\text{R}_{14,0}$.

Comme il a été mentionné précédemment, les verres contenant des platinoïdes présentent une viscosité d'autant plus importante que leur concentration en particules est élevée. Dans le cadre de leurs travaux, Puig *et al.* [51-53] ont en effet prouvé que l'ajout d'oxyde de ruthénium dans des verres borosilicatés avait pour principal effet d'augmenter la viscosité à haute température de ces matériaux. Leurs résultats ont également mis en évidence des phénomènes de regroupement de platinoïdes favorisés à haute température et bas taux de cisaillement. Au cours de l'élaboration, la densification du matériau et cette augmentation de viscosité seraient à l'origine du piégeage des bulles au sein de la matrice vitreuse en fusion [59]. Par ailleurs, en admettant que la formation et le

dégagement de bulles aient lieu quelle que soit la composition de nos échantillons incorporant du RuO₂, les hétérogénéités représentées par les particules de platinoïdes pourraient jouer le rôle d'agent nucléant [54, 60, 61]. Les bulles de gaz auraient alors tendance à se regrouper préférentiellement au niveau de ces particules (nucléation hétérogène) ce qui pourrait expliquer leur présence en plus ou moins grande proportion en fonction des concentrations en RuO₂.

Dans ce paragraphe, nous avons décrit la microstructure des échantillons de cette série R_x ainsi que les phénomènes à l'origine des variations observées. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir comment évoluent leurs propriétés électriques et tenter d'établir des liens avec les observations et interprétations qui viennent d'être faites.

V.2.ii. Caractérisations électriques des échantillons

V.2.ii.a) Propriétés électriques à basse température ($T < T_g$)

Les diagrammes d'impédance obtenus sur l'échantillon R_{1,5} sont représentés en Figure V-33 pour les températures inférieures à T_g. Sur ces diagrammes, on constate la présence aux hautes fréquences de demi-cercles synonymes d'une conduction de type ionique telle que celle rencontrée dans les échantillons de la série M_x assurée par les cations Na⁺ et Ca²⁺ présents dans la composition de ce verre. Aux basses fréquences, une seconde contribution est observée. Celle-ci correspond à des phénomènes de polarisations interfaciales pouvant être associées à des phénomènes d'accumulation de charges aux électrodes de mesures ou aux interfaces entre la matrice de verre et les particules de platinoïdes.

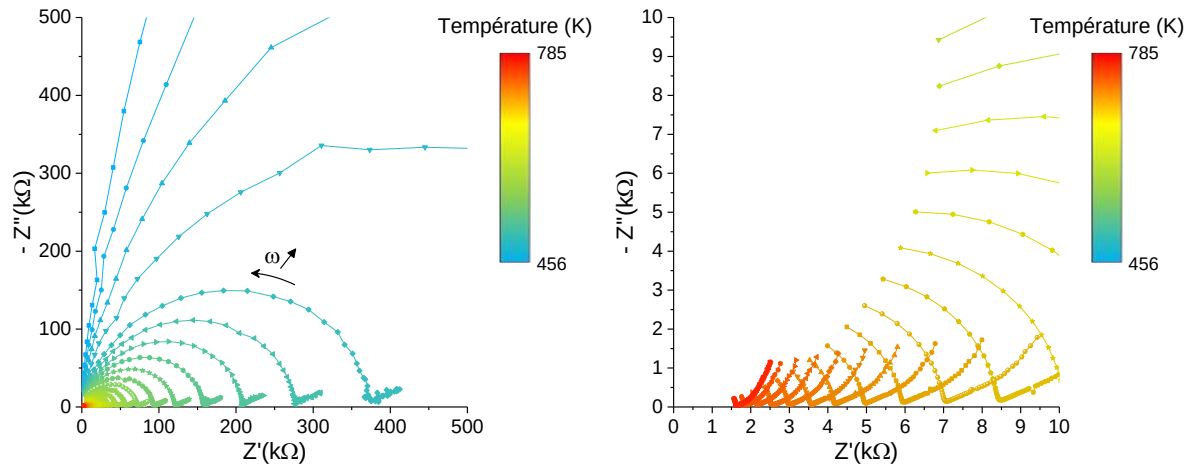


Figure V-33. Diagramme d'impédance de l'échantillon R_{1,5}

L'ajout d'oxyde de ruthénium dans les échantillons de cette série entraîne une modification du signal d'impédance. A titre d'exemple, les résultats obtenus sur l'échantillon R_{8,0} sont représentés sur la Figure V-34. Contrairement aux arcs de cercle obtenus ci-dessus pour l'échantillon R_{1,5} caractéristiques d'une conductivité ionique, les diagrammes d'impédance de l'échantillon R_{8,0} représentent des lignes verticales situées en dessous de l'axe des abscisses ($Z'(\omega)$ constant et $Z''(\omega) > 0$) indiquant la présence de phénomène inductifs. Ces effets inductifs, nommés habituellement « cannes inductives » en raison de leur forme, sont généralement rencontrés dans des matériaux de très faible impédance et proviennent des inductances parasites introduites par l'appareil et les câbles de mesures [62]. Ce type de représentation et ces effets inductifs ont également été observés pour l'échantillon R_{14,0}.

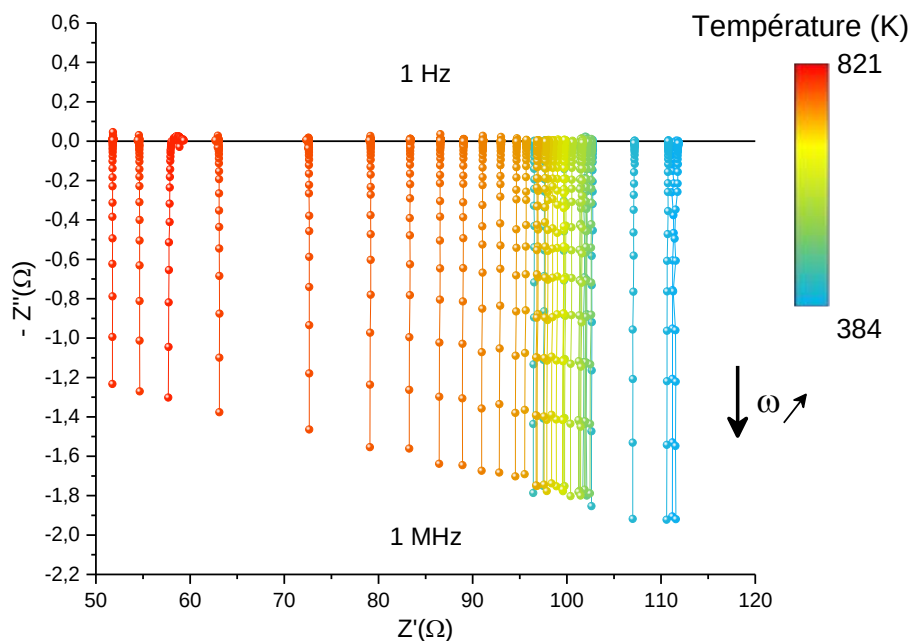


Figure V-34. Diagramme d'impédance de l'échantillon $R_{8,0}$

A partir de ces graphiques il est possible d'observer une diminution de la résistance statique R_{dc} (valeur de Z' lorsque $Z''=0$) lorsque la température augmente. A cette baisse de résistance est associée une augmentation de la conductivité électrique dont les données, obtenues pour un cycle complet en température, sont représentées graphiquement sur les diagrammes d'Arrhenius de la Figure V-35. Les courbes des verres R_0 et $R_{1,5}$ montrent une évolution linéaire de $\sigma_{dc} \cdot T$ avec l'inverse de la température $1000/T$ dans la représentation arrhénienne confirmant ainsi une conduction de type ionique thermiquement activé déjà identifiée par les diagrammes d'impédance précédents. Les verres à plus haute teneur en RuO_2 montrent quant à eux une évolution beaucoup moins marquée très faiblement dépendante de la température, caractéristique d'une conduction de type électronique. Les énergies d'activation associées aux mécanismes de conduction dans ces verres ainsi que les facteurs pré-exponentiels ont été calculés grâce aux ajustements des parties linéaires obtenues sur les diagrammes d'Arrhenius (équations V-2 et V-3) et sont reportées dans le Tableau V-10.

Tableau V-10. Valeur des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels des échantillons de la série R_x .

Verres	$E_{a\sigma}$ (eV)	$\ln A$
$R_0 (=M_0)$	0,895	10,359
$R_{1,5}$	0,903	10,600
$R_{2,2}$	0,024	3,943
$R_{3,0}$	0,024	3,943
$R_{8,0}$	0,023	3,918
$R_{14,0}$	0,025	3,963

Les valeurs d'énergie d'activation des verres R_0 et $R_{1,5}$ sont en accord avec les valeurs généralement obtenues pour des verres conducteurs ioniques dont la conductivité électrique est thermiquement activée. En revanche, les valeurs d'énergie d'activation des verres plus riches en RuO_2 sont beaucoup moins importantes mettant en évidence un phénomène quasi voire totalement indépendant de la température. Des valeurs d'énergie d'activation aussi faibles ont déjà été obtenues pour de tels matériaux et ont été attribuées à une conductivité électronique assurée par un transport de charges par effet tunnel [46].

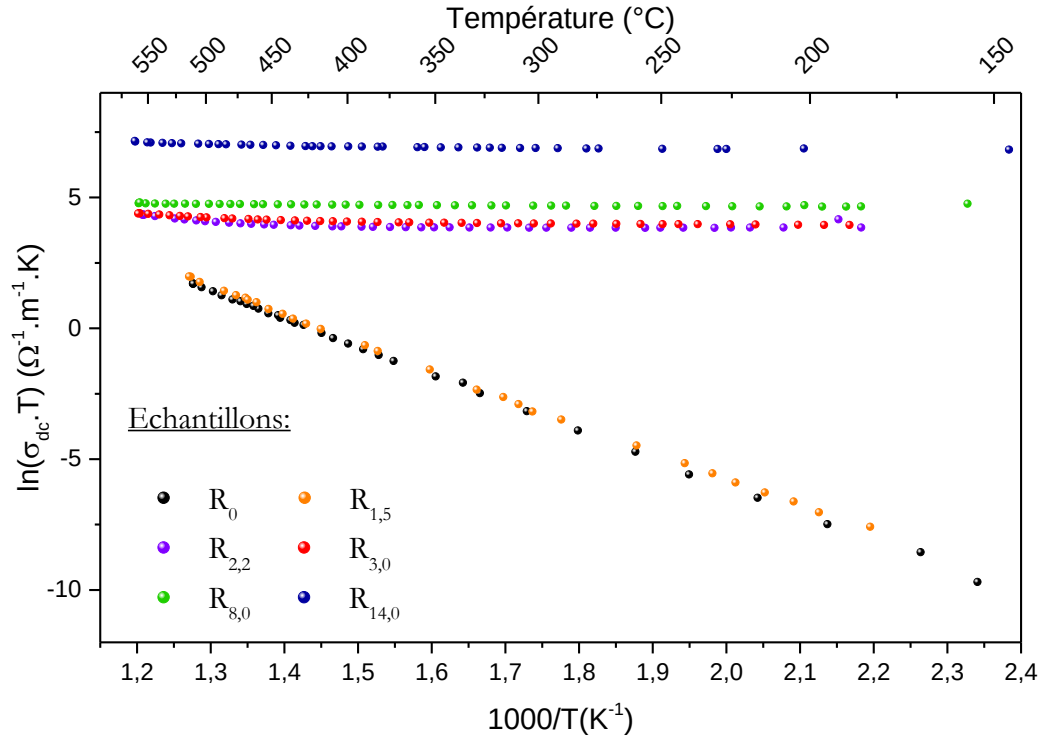


Figure V-35. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de la conductivité statique des échantillons de la série R_x .

Le passage d'une conductivité électrique de type ionique vers une conductivité électrique de type électronique a jusqu'à présent été décrite par la théorie d'une percolation électrique présentée dans le chapitre bibliographique (CHAPITRE II). Dans notre cas, le seuil de percolation se situe entre 1,5 et 2,2 % massiques (teneurs attendues) ce qui correspond, en termes de fraction volumique à une valeur comprise dans l'intervalle [0,54 ; 0,79 % volumique]. Comme illustré sur la Figure V-36, cet intervalle est en accord avec celui trouvé par R. Pflieger *et al.* [0,52 ; 0,69 % volumique] pour des composites verre-RuO₂ de compositions générales (en % massique) : $x \text{ RuO}_2 - (1-x) (4,28\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,15\text{B}_2\text{O}_3 - 5,23\text{CaO} - 2,56\text{Li}_2\text{O} - 7,00\text{Na}_2\text{O} - 58,84\text{SiO}_2 - 3,24\text{ZnO} - 0,70\text{ZrO}_2)$ [49]. Enfin, il est possible d'observer une différence de conductivité électrique entre ces deux séries de composites avant ce seuil de percolation. Celle-ci peut s'expliquer simplement par la différence de concentration en cations présents qui est plus importante dans notre cas. Etant donné que le mode de conduction ionique est prédominant avant le seuil de percolation, il est tout à fait normal de retrouver une valeur de conductivité électrique supérieure pour nos échantillons R_0 et $R_{1,5}$.

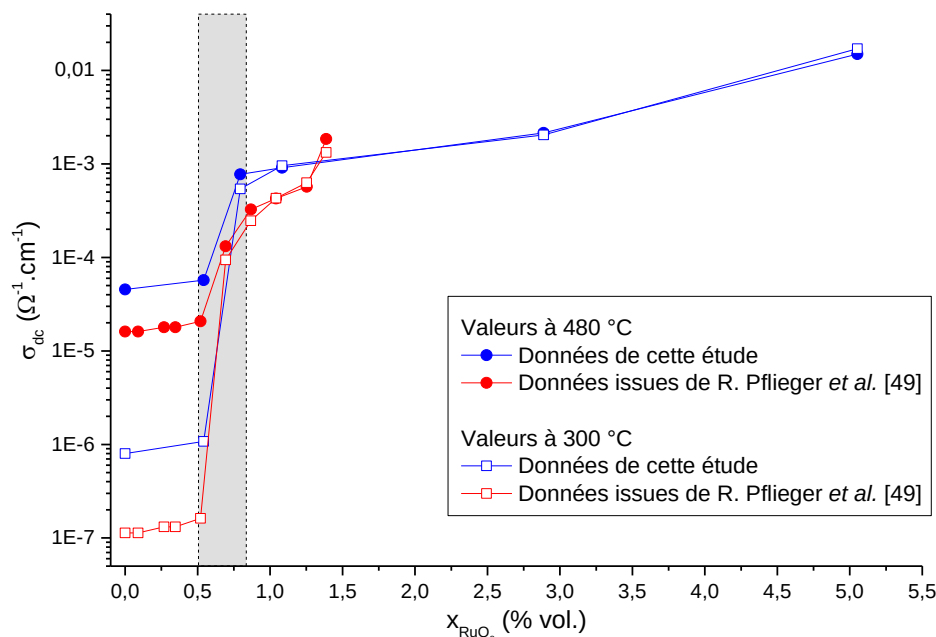


Figure V-36. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en oxyde de ruthénium x_{RuO_2} pour les échantillons de la série R_x de cette étude (en bleu). Ces valeurs sont comparées aux résultats obtenus par R. Pflieger et al. sur des composites verres- RuO_2 (en rouge) [49].

V.2.ii.b) Propriétés électriques à haute température ($T > T_g$)

Les mesures de conductivités électriques à hautes températures ont été réalisées entre 1200 °C et 400 °C à l'aide du montage décrit au CHAPITRE III sur l'ensemble des échantillons de la série R_x excepté l'échantillon $R_{2,2}$ pour cause d'indisponibilité de l'appareil de mesure. Les diagrammes d'impédance obtenus à 510 °C et à 1100 °C sont présentés sur la Figure V-37. A partir de ces graphiques, on observe que les données à 510 °C présentent pour les verres R_0 et $R_{1,5}$ des demi-cercles et pour les verres plus riches en oxyde de ruthénium des « cannes inductives » à l'image des diagrammes d'impédance à basses températures. Par ailleurs, les diagrammes d'impédance correspondant aux mesures effectuées à 1100 °C sont également caractérisés par des « cannes inductives » mais cette fois-ci pour l'ensemble des échantillons.

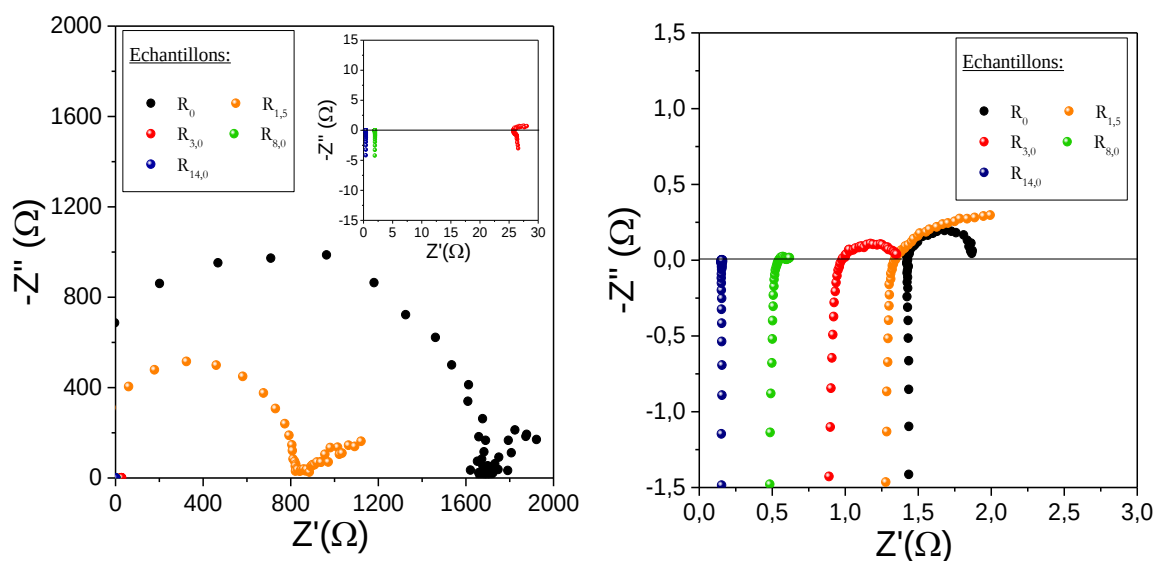


Figure V-37. Diagrammes d'impédance des verres de la série R_x à 510 °C (à gauche) et à 1100 °C (à droite)

A partir de ces diagrammes à hautes températures, le calcul de la conductivité électrique σ_{dc} nous a permis de tracer sur la Figure V-38 l'évolution du produit $\sigma_{dc} \cdot T$ en fonction de $1000/T$. Sur

ce graphique, l'influence de l'ajout de RuO_2 est nettement visible au travers de l'augmentation de la conductivité électrique sur toute la gamme de température. Le comportement ionique thermiquement activé de la conductivité électrique se retrouve ici pour les verres R_0 et $R_{1,5}$ aux températures situées en-deçà de la température de transition vitreuse T_g ajoutée sur ce graphique à titre indicatif. Les verres plus riches en RuO_2 montrent quant à eux un comportement différent des deux verres précédents mais similaire à celui observé sur les données acquises à basse température confirmant l'apparition d'un phénomène de percolation entre 1,5 et 3,0 % massique associé à une conductivité électrique de type électronique.

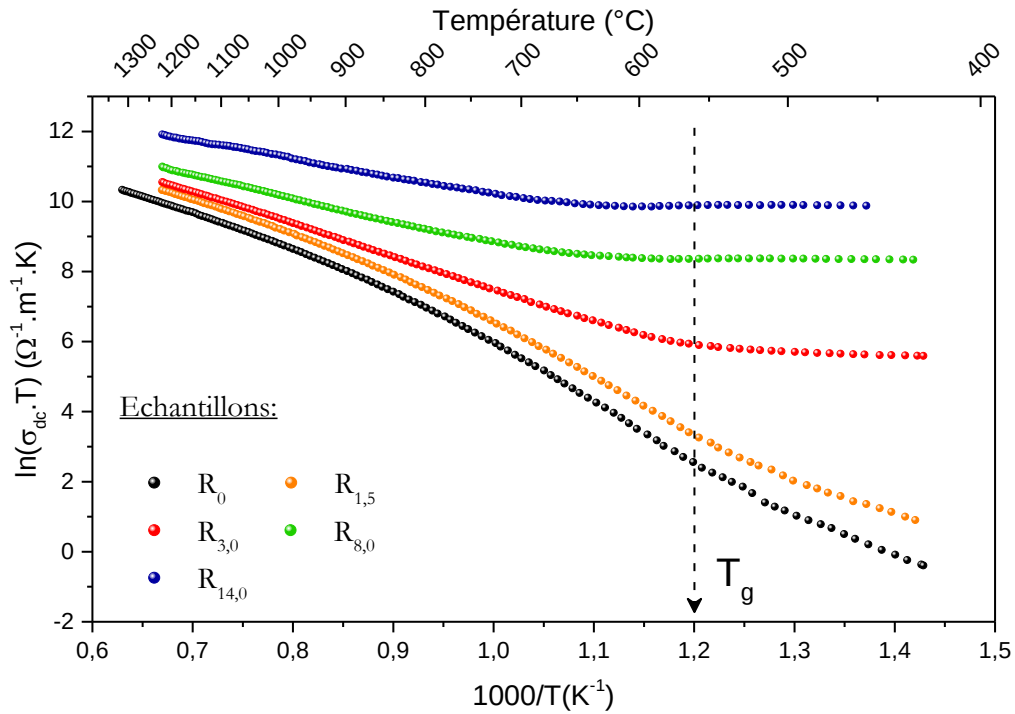


Figure V-38. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} des échantillons de la série R_x mesurée à haute température sur la gamme 400-1200 °C.

La mise en commun des données de conductivité électrique obtenues par les mesures à basse température et à haute température est représentée sur la Figure V-39. A partir de ce graphique, il est observé une différence des données déterminées par les deux techniques de mesure dans la gamme de recouvrement (entre 400 et 600 °C) avec des valeurs moins importantes obtenues lors des mesures à basses températures sur échantillons solides, cette différence étant d'autant plus marquée que les verres sont concentrés en RuO_2 . La différence, déjà évoquée précédemment, entre les compositions attendues des échantillons et les compositions réelles (donc considérées pour les tracés) peut expliquer l'absence de superposition des courbes.

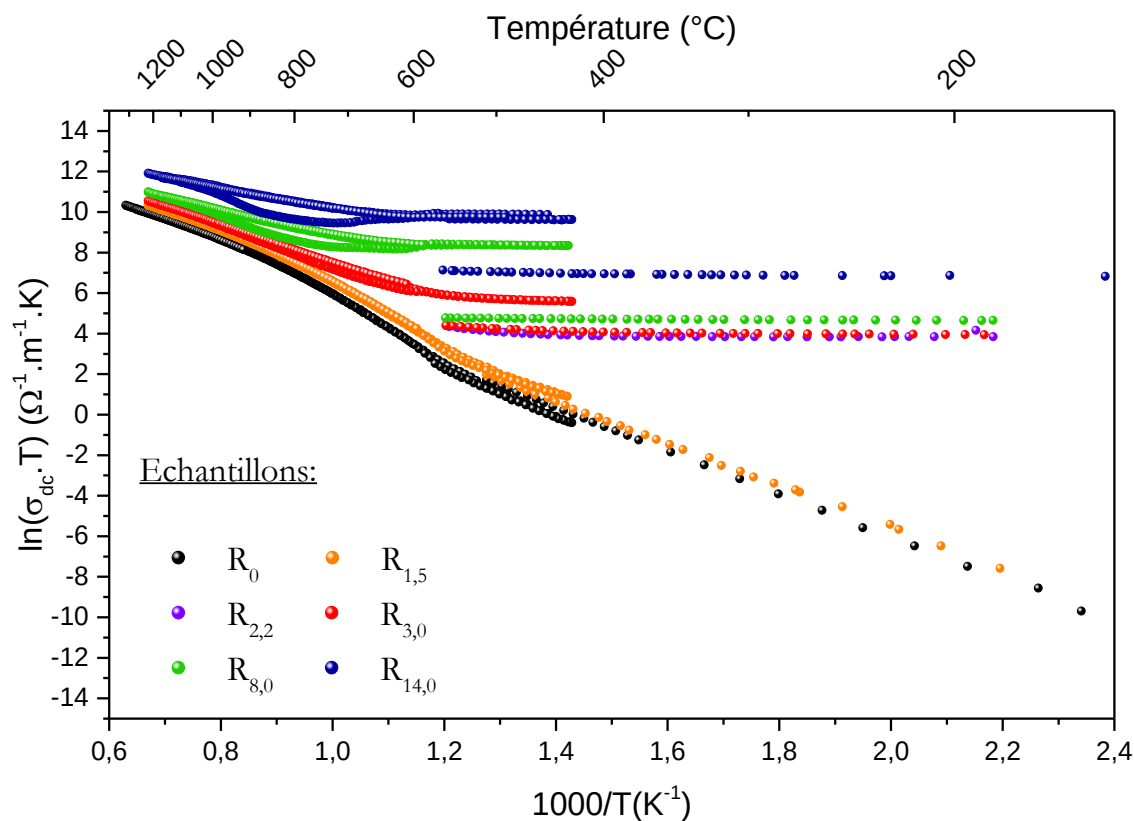


Figure V-39. Mise en commun des données de conductivité électrique obtenue à basse température sur échantillons à l'état solide et à haute température sur échantillons à l'état liquide.

L'évolution de la conductivité électrique en fonction de la teneur volumique nominale en RuO_2 à $1200^{\circ}C$ est représentée sur le graphique de la Figure V-40. Sur ce graphique, il est possible d'observer l'augmentation de la conductivité électrique avec l'enrichissement en RuO_2 . Cependant, à cette température, la variation est beaucoup moins importante avec des valeurs étendues sur un seul ordre de grandeur (entre $0,1$ et $1 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) par rapport aux cinq ordres de grandeurs (1.10^{-7} et $1.10^{-2} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) obtenus aux basses températures (cf Figure V-36). Cette diminution s'explique principalement par le fait qu'à haute température, la contribution prédominante dans la conductivité électrique concerne la mobilité des porteurs de charge vis-à-vis de leur concentration et de leur charge. Ainsi, avec l'augmentation de la température, la différence de conductivités des échantillons due à leur composition différente s'atténue et les courbes tendent à se rejoindre.

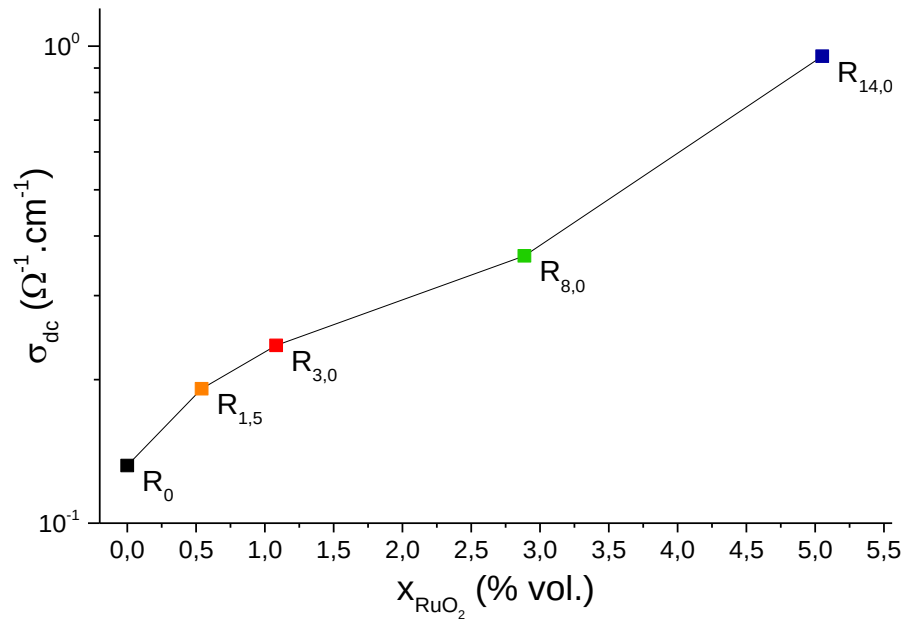


Figure V-40. Evolution de la conductivité électrique à 1200 °C en fonction de la fraction volumique de RuO₂ dans les échantillons de la série R_x

Toujours d'après ce graphique, bien qu'un effet de l'oxyde de ruthénium sur la conductivité électrique soit observé, celui-ci ne met pas en évidence la présence d'un phénomène de percolation à haute température. Lorsque le matériau passe à l'état liquide-visqueux ($\approx T_g$), la conduction ionique deviendrait alors le phénomène prédominant, c'est d'ailleurs ce qu'ont avancé C. Simonnet [50], et plus récemment G. Barbarossa dans le cadre de ses travaux de thèse [63]. En revanche, les seuils de percolation théoriques que ce dernier a calculés par simulations numériques, en s'appuyant sur des répartitions réelles de particules de RuO₂ et billes de PdTe, caractérisées par tomographie X, et liés à un contact physique entre les particules de platinoïdes, ont abouti à des valeurs plus élevées (5,5 % vol.) que celles déterminées par impédancemétrie sur des échantillons dans lesquels aucun contact physique n'est a priori présent. S'appuyant sur des études précédentes, notamment réalisées par C. Simonnet et R. Pflieger, déjà citées dans ce manuscrit [46-50], on peut expliquer la différence des valeurs obtenues par l'existence d'interactions au niveau de l'interface particules-matrice isolante (interactions non prises en compte dans les calculs théoriques de G. Barba Rossa), qui faciliteraient le transfert des électrons entre les particules sans qu'elles ne se touchent. Déjà décrites dans le CHAPITRE II, ces interactions pourraient correspondre à une dissolution partielle des particules dans la matrice environnante modifiant ainsi son comportement électrique. Des modes de conduction par tunneling ou hopping sont alors proposés selon l'épaisseur de matrice isolante séparant deux particules.

Enfin, les données acquises à l'état liquide, ici représentées pour un cycle entier en température (descente puis montée en température), mettent en évidence la présence d'un phénomène d'hystérésis reporté plus clairement en Figure V-41. Ce phénomène d'hystérésis se manifeste par des valeurs de conductivité électrique inférieures lors de la remontée en température et semble survenir à partir de la même teneur à laquelle la conductivité électronique apparaît (entre 1,5 et 3,0 % massique en RuO₂). De plus l'écart de conductivité électrique est plus marqué lorsque la concentration en RuO₂ est importante.

Afin d'expliquer ce phénomène d'hystérésis, deux différentes hypothèses ont été émises lors de précédents travaux sur des matériaux similaires [46, 47, 50, 64, 65]. A ces hypothèses, nous avons tenté d'apporter des éléments de réponses supplémentaires grâce à des analyses et caractérisations complémentaires effectuées sur les échantillons de cette série.

La première hypothèse émise met en jeu l'effet d'une agglomération et d'une sédimentation des particules de RuO₂ présentes dans les échantillons pendant la mesure dans le liquide. Comme

il a été abordé précédemment, les particules de platinoïdes dans un bain de verre en fusion ont en effet tendance à s'agglomérer et à sédimenter dû respectivement à la présence de forces attractives de type Van der Waals et à leur densité plus élevée que celle de la matrice vitreuse [51-53]. Ces phénomènes entraîneraient donc une diminution de la concentration des platinoïdes au centre du bain de verre au profit du bas du creuset et justifieraient par conséquent la diminution de la conductivité électrique lors de la remontée en température. Cependant, cette première hypothèse ne peut pas être recevable du fait de la superposition des données de conductivités électriques obtenues lors d'une seconde descente en température avec celles obtenues lors de la première descente mise en évidence sur la Figure V-42. Cette réflexion, déjà menée par C. Simonnet [50] permet d'exclure toute corrélation entre l'obtention du phénomène d'hystérésis et les mouvements des particules au cours des mesures d'impédance à l'état liquide.

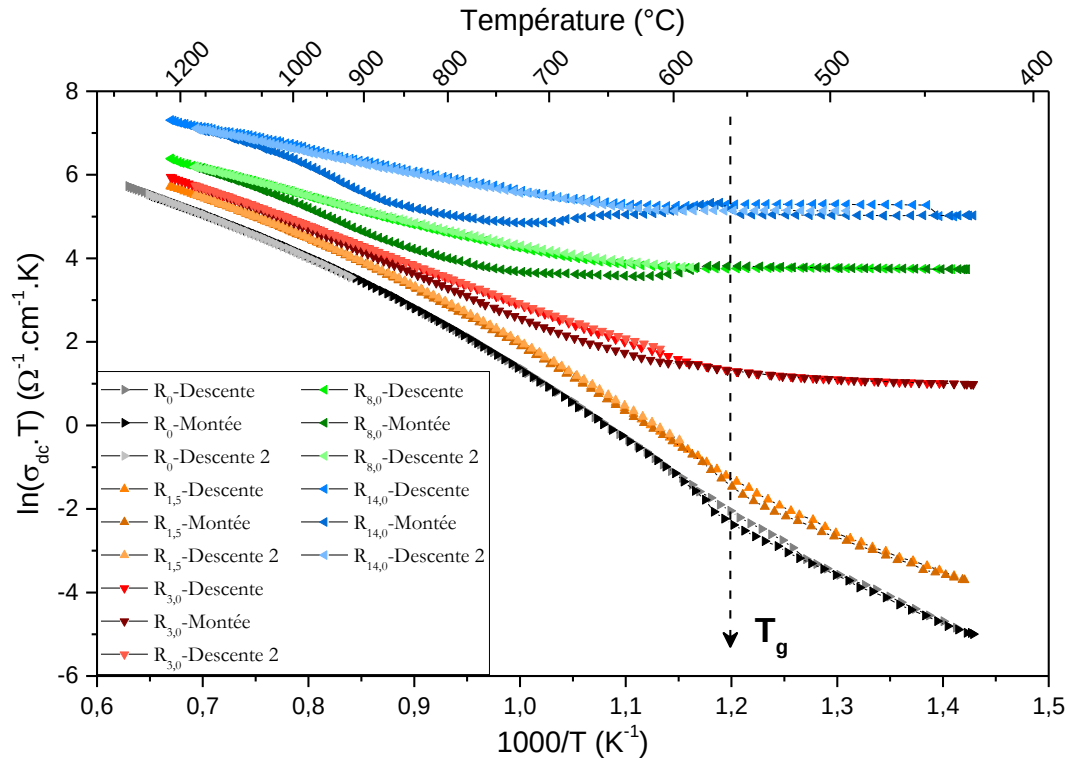


Figure V-41. Représentation dans un diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} des échantillons de la série R_x mesurée à haute température sur la gamme 400-1200 °C pour un cycle entier de mesure mettant en évidence un phénomène d'hystérésis.

La seconde hypothèse avancée pour expliquer ce cycle d'hystérésis concerne la présence de ruthénium dissous dans la matrice de verre à proximité des particules de platinoïdes. Comme discuté plus haut, le ruthénium dissous a déjà été mis en cause pour expliquer les mécanismes à l'origine du caractère électronique de la conductivité des échantillons composites mis en évidence dans notre étude et dans d'autres travaux [46, 47, 49, 50]. En effet, il permet via la création d'impuretés, c'est-à-dire de défauts dans l'épaisseur de verre inter-particule, d'abaisser le niveau de la barrière énergétique à franchir par les électrons facilitant ainsi leur transfert entre les particules. D'autre part, les phénomènes de dissolution-précipitation liés à la croissance d'Ostwald des particules ont été mis en avant afin d'expliquer cette hystérésis du fait qu'ils puissent présenter des cinétiques différentes. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, le schéma de la Figure V-42 permet d'illustrer le raisonnement fait par C. Simonnet [50].

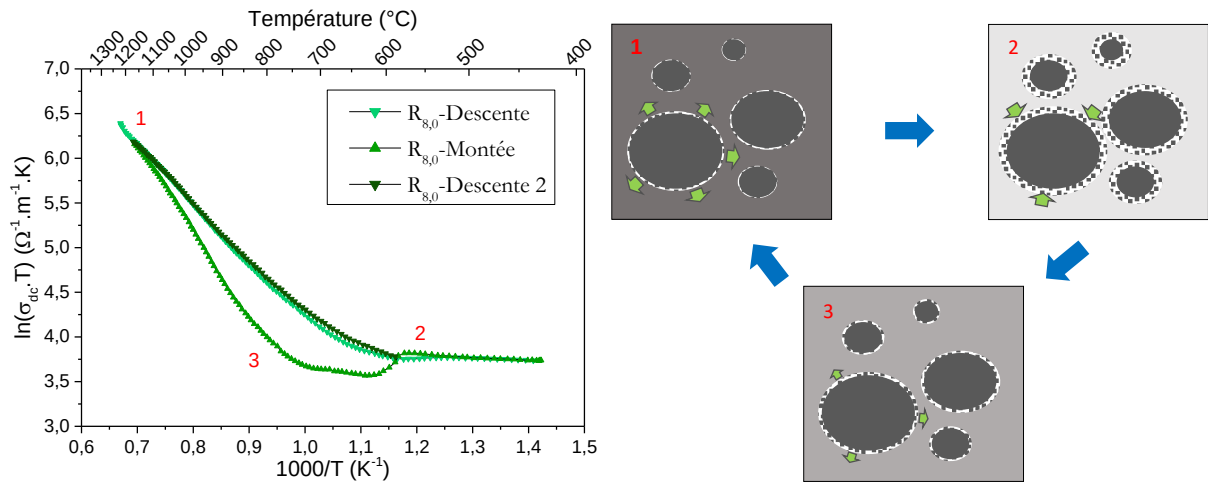


Figure V-42. Agrandissement de la courbe de conductivité statique obtenue pour l'échantillon $R_{8,0}$ en Figure V-41 et schéma explicatif du phénomène de dissolution-précipitation au niveau des particules de RuO_2 . Sur ce schéma, les particules de RuO_2 sont représentées par des disques gris foncé, le ruthénium ayant reprécipité en périphérie des particules est représenté par des cercles gris clair remplis de motifs et le contraste de la matrice témoigne de la présence de ruthénium dissous en plus ou moins grande quantité (le contraste plus foncé correspondant à une concentration en ruthénium dissous plus importante).

Les mesures de conductivités électriques à haute température, débutent par une descente de la température la plus élevée à la température la plus basse programmée. A la plus haute température, le matériau se trouve à l'état liquide et la dissolution du ruthénium dans la matrice est à la fois plus élevée et plus rapide (zone 1 sur le diagramme d'Arrhenius et le schéma correspondant). Lorsque la température diminue, la solubilité du ruthénium diminue également et le phénomène de reprécipitation intervient par consommation progressive du ruthénium dissous dans la matrice s'accompagnant d'une diminution de la quantité d'impuretés. Cette décroissance du nombre d'impuretés (ou de défauts) dans la matrice rend plus difficile le franchissement de la barrière énergétique par les électrons et entraîne une diminution de la conductivité électrique. Lorsque la température du matériau atteint la plus faible valeur (l'échantillon se trouve alors à l'état solide), le ruthénium dissous ne représente qu'une très faible proportion par rapport au ruthénium ayant reprécipité durant la descente (zone 2). Au cours de la remontée en température, le ruthénium se dissout à nouveau dans la matrice mais ce processus de dissolution est plus lent que le processus de dissolution-reprécipitation qui a lieu à la même température mais lors de la descente, expliquant ainsi les valeurs plus faibles de conductivités électriques obtenues (zone 3) (pour rappel, pour des questions de temps d'expériences, les mesures sont faites toutes les 2 minutes, sans attendre une stabilisation de la mesure à une température donnée).

Ce raisonnement permet aussi d'expliquer la variation d'amplitude de l'hystérésis avec la quantité de ruthénium incorporé dans les verres. D'une part, la conductivité électrique lors de la première descente en température (zone 1) est obtenue dans des conditions d'équilibres de dissolution du ruthénium, d'autre part, la dissolution du ruthénium lors de la remontée en température (étape 3) est rendue d'autant plus lente que la concentration en RuO_2 est importante ce qui explique une plus grande différence de conductivités électriques entre la descente et la remontée en température.

Dans le but de compléter les caractérisations électriques réalisées sur les échantillons de la série R_x , des mesures locales des propriétés électriques ont été effectuées par microscopie en champ proche. Ces mesures, présentées dans la section suivante, permettent également d'approfondir le raisonnement au sujet de la présence de ruthénium dissous dans la matrice.

V.2.ii.c) Propriétés électriques locales

Les propriétés électriques locales des échantillons de la série R_x ont été étudiées par des techniques de microscopies en champ proche (EFM et C-AFM) présentées dans le CHAPITRE III. Ces caractérisations ont été réalisées dans le cadre d'un Projet de Fin d'Etudes de l'école polytechnique de Montpellier en collaboration avec Andrea Piarristeguy de l'Institut Charles

Gerhardt, Michel Ramonda de La Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique et Richard Arinero de l'Institut d'Electronique du Sud. Un autre aspect développé dans le cadre de cette collaboration concerne la simulation des mesures de microscopie à force électrostatique afin d'obtenir une valeur de la permittivité diélectrique relative de nos échantillons. Nous avons vu précédemment que l'ajout d'oxyde de ruthénium entraîne une augmentation de cette permittivité diélectrique et que les mesures effectuées au niveau des particules de platinoïdes modifient également cette propriété intrinsèque du matériau. Pour se rapprocher de cette valeur, des modélisations basées sur la méthode des éléments finis ont été réalisées grâce au logiciel COMSOL sur la base de précédents travaux effectués par C. Riedel et D. El Khoury [66-71]. Les résultats obtenus sont présentés à la fin de cette section.

Les graphiques de la Figure V-43 représentent un exemple de résultats acquis par microscopie à force électrostatique (EFM) sur un échantillon de verre R_0 . A partir de ces graphiques, il est possible de remarquer que le coefficient de courbure $a_{\Delta f_0}$ diminue lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon augmente. Ce résultat s'explique simplement par la diminution des forces attractives entre les deux éléments, la pointe du micro-levier étant par conséquent moins sensible aux variations de tension appliquée. Ce comportement a été obtenu sur l'ensemble des échantillons caractérisés.

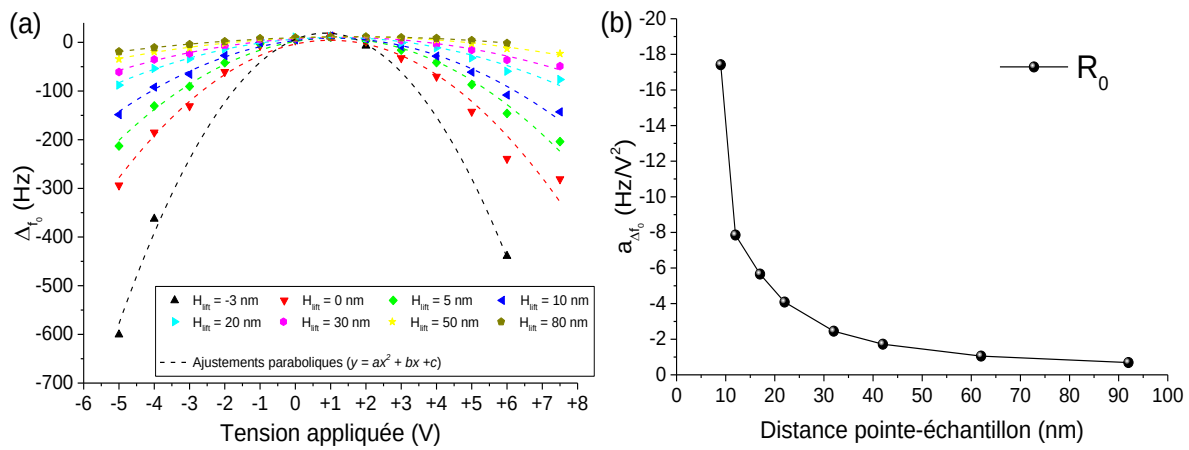


Figure V-43. (a)-Profils paraboliques des fréquences de résonance obtenues pour différents H_{lift} sur un échantillon de verre R_0 . (b)-Evolution du coefficient de courbure correspondant en fonction de la distance pointe-échantillon ($\delta_{z1} + H_{lift}$). Pour rappel, δ_{z1} correspond à la hauteur du micro-levier lors du premier passage et H_{lift} correspond à la hauteur supplémentaire à laquelle le micro-levier a été relevé pour le second passage (voir CHAPITRE III).

En comparant l'allure des courbes représentatives de l'évolution du coefficient de courbure $a_{\Delta f_0}$ en fonction de la distance pointe-échantillon (Figure V-43-(b)) avec un échantillon de référence, dans notre cas un échantillon conducteur en or, il est possible d'obtenir une information concernant la permittivité diélectrique relative des différents échantillons à différents endroits de mesures (matrice ou particules de platinoïdes par exemple) [66-71]. Les graphiques suivants comparent en Figure V-44-(a) les coefficients de courbure de l'échantillon de verre R_0 avec ceux obtenus sur l'échantillon de référence en or et en Figure V-44-(b) les coefficients de courbures correspondant à des mesures faites au niveau de la matrice (en bleu clair) et d'un agglomérat de platinoïdes (en bleu foncé) pour l'échantillon $R_{14,0}$. Plusieurs mesures ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons dans le but de vérifier leur reproductibilité et estimer l'incertitude de la mesure.

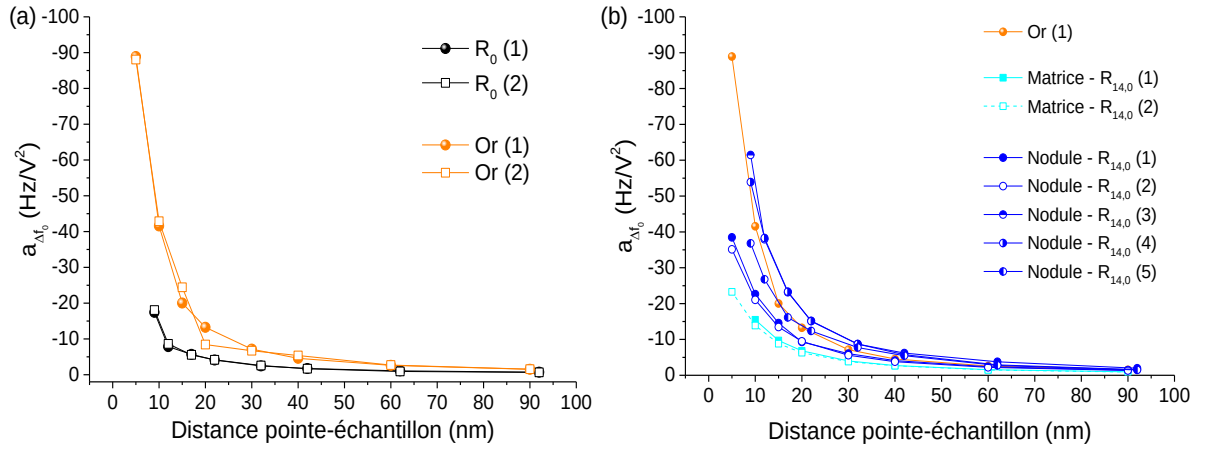


Figure V-44. (a)-Comparaison de l'évolution du coefficient de courbure en fonction de la distance pointe-échantillon entre l'échantillon R_0 et l'échantillon de référence en or. (b)-Comparaison de l'évolution du coefficient de courbure en fonction de la distance pointe-échantillon entre la matrice et des zones enrichies en platinoïdes de l'échantillon $R_{14,0}$.

D'après les graphiques de la Figure V-44, la superposition des courbes témoigne de la bonne reproductibilité des résultats. La différence observée entre les mesures réalisées au niveau des agglomérats de platinoïdes (Figure V-44-(b)) peut s'expliquer par la différence de taille de ces agglomérats, les plus gros d'entre eux approchent en effet l'épaisseur de l'échantillon en présentant respectivement des tailles supérieures à 200 μm (cf observations MEB du Tableau V-8) et entre 220 et 800 μm (cf paragraphe III.2.ii.a)) impliquant ainsi une augmentation de la permittivité diélectrique relative. Sur la Figure V-44-(a), les coefficients de courbures obtenus pour les échantillons R_0 présentent des valeurs inférieures à celles obtenus pour l'échantillon en or ce qui indique qu'ils présentent une permittivité diélectrique relative plus faible comme cela a été présenté au CHAPITRE III (Figure III-14) [67]. Par un raisonnement similaire, il est possible d'affirmer que la matrice de l'échantillon $R_{14,0}$ présente une permittivité diélectrique relative inférieure à celle de l'or et des agglomérats d'oxyde de ruthénium.

Le graphique suivant permet de comparer les matrices des différents verres entre eux afin d'observer l'effet de l'ajout d'oxyde de ruthénium sur la réponse électrique locale de la matrice vitreuse.

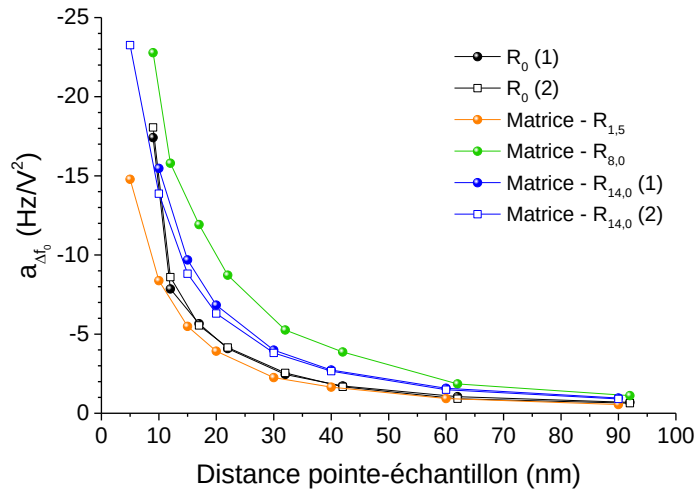


Figure V-45. Comparaison des coefficients de courbure entre les verres de la série R_x déterminés au niveau de la matrice vitreuse.

Sur la Figure V-45, il est possible d'observer que les valeurs des coefficients de courbure augmentent sensiblement avec la concentration en oxyde de ruthénium dans les verres entraînant une augmentation de la permittivité diélectrique relative locale. Le fait que l'échantillon $R_{8,0}$ (courbe verte) ne respecte pas cette tendance s'explique par les conditions dans lesquelles les mesures ont

été réalisées. En effet, les scans de l'échantillon $R_{8,0}$ ont été effectués par une pointe neuve du micro-levier pouvant introduire un biais lors de la mesure. L'augmentation générale du coefficient de courbure relatif à la matrice avec l'ajout de platinoïdes peut être expliquée par la présence de ruthénium dissous restant après l'élaboration à haute température. La quantité de ruthénium dissous étant, comme il a été expliqué précédemment, plus importante pour les échantillons les plus enrichis. Bien que la présence de particules de platinoïdes sous la matrice pouvant modifier la réponse du matériau ne soit pas à exclure, ces observations viennent toutefois confirmer l'effet du ruthénium dissous sur les propriétés électriques de nos échantillons.

Les mesures par microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) ont été réalisées sur l'échantillon $R_{14,0}$ uniquement car, comme étant le plus conducteur de la série R_x , il représente le meilleur candidat pour obtenir une réponse lors de ces essais. Après une vérification du bon fonctionnement de l'expérience sur un matériau conducteur connu en or, des mesures au niveau des différentes morphologies de platinoïdes observées (petites ou grosses particules et agglomérats) ont été réalisées en faisant un cycle en voltage et en mesurant le courant correspondant. Le graphique de la Figure V-46 représente l'évolution de l'intensité traversant l'échantillon en fonction de la tension appliquée pour deux grosses particules repérées dans l'échantillon $R_{14,0}$. Pour les mesures réalisées sur les petites particules ainsi que les agglomérats, aucun courant n'a pu être détecté lié au caractère isolant de l'échantillon à l'endroit de la mesure ou à la limite de détection de l'appareil.

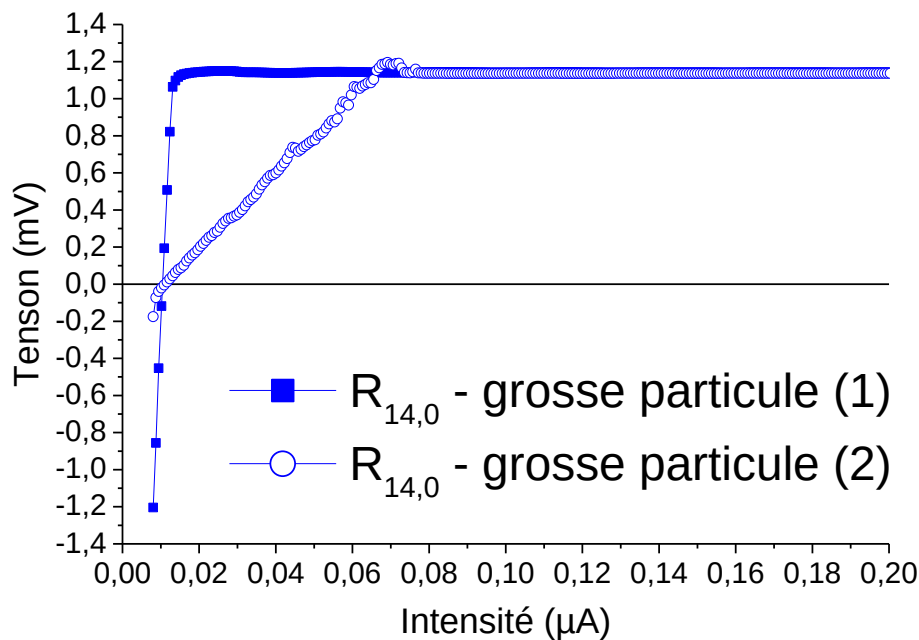


Figure V-46. Evolution de l'intensité en fonction de la tension appliquée au niveau de deux grosses particules de platinoïde repérées dans l'échantillon $R_{14,0}$.

Concernant les mesures effectuées au niveau des plus grosses particules, il est possible d'observer une dépendance linéaire de l'intensité du courant avec la tension appliquée. La différence observée entre les deux courbes peut s'expliquer par la différence de taille des particules. Néanmoins, cette évolution linéaire permet de confirmer un comportement ohmique ($U = R \times I$) dont la résistance (déterminée à partir de la pente de la droite) peut être utilisée afin de remonter à une valeur de conductivité électrique. En effet, plusieurs auteurs ont utilisé la relation (V - 8) pour déterminer la conductivité électrique d'un matériau dont la résistance est mesurée à l'aide d'une pointe de géométrie circulaire [72-75] :

$$\sigma = \frac{1}{4rR} \quad (V - 8)$$

où σ représente la conductivité électrique mesurée localement, r correspond au rayon de contact entre la pointe et l'échantillon ≈ 10 nm dans notre cas et R la résistance calculée à partir de la pente de la partie linéaire de la représentation (I-V) de la Figure V-46- (b). Les valeurs des résistances calculées sont égales à $R \approx 448,6$ k Ω pour la particule 1 et $R \approx 20,5$ k Ω pour la particule 2 ce qui donne des valeurs de conductivités électriques comprises entre 55 et 1220 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Ces valeurs élevées par rapport aux valeurs obtenues par impédancemétrie ($\sigma \approx 5$ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) mais plus faibles que la valeur théorique pour la phase rutile RuO₂ ($\sigma \approx 3.10^6$ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ d'après W.D. Ryden [76]) traduisent le fait que le chemin de percolation n'est pas direct entre les deux électrodes et peut traverser des zones dépourvues de particules métalliques. Ce chemin traverserait alors des particules de RuO₂ ainsi que de la matrice vitreuse enrichie en ruthénium dissous. Ces valeurs de conductivités électriques locales sont donc à prendre avec précaution du fait des nombreuses incertitudes liées à la mesure mais aussi à la formule utilisée et l'erreur possible sur la valeur du rayon de la pointe. Leur interprétation est également rendue compliquée par la méconnaissance du chemin suivi par les porteurs de charge.

Sur la Figure V-47 sont représentés les schémas modélisant le système point-échantillon étudié.

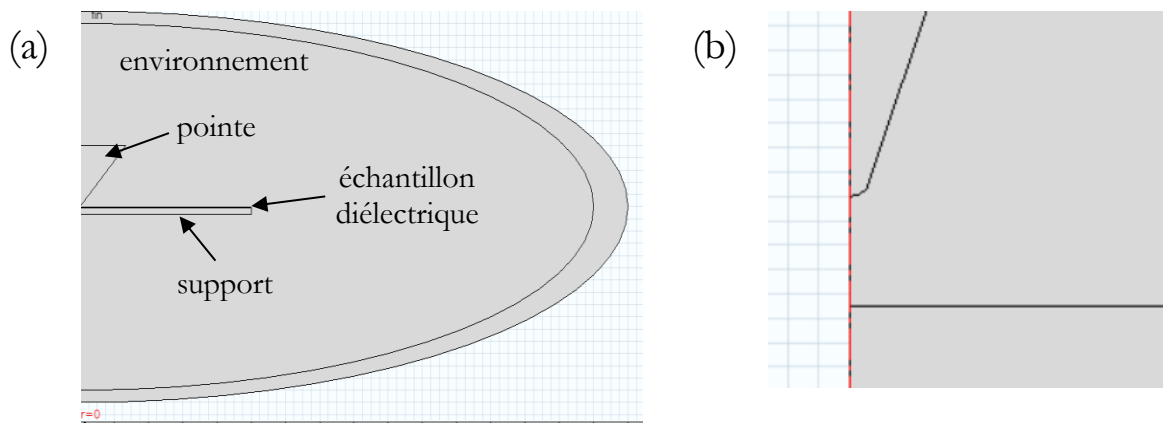


Figure V-47. (a) Schéma représentatif du système modélisé et (b) zoom sur la zone pointe-échantillon

La Figure V-48 montre un exemple de résultat obtenu par cette simulation sous la forme d'une carte de potentiel électrique pour une valeur de tension appliquée égale à 5 V et une distance pointe-échantillon fixée à 90 nm. Pour rappel, dans ces simulations l'échantillon représente une phase homogène correspondant soit à la matrice vitreuse, soit à une particule de platinoïde.

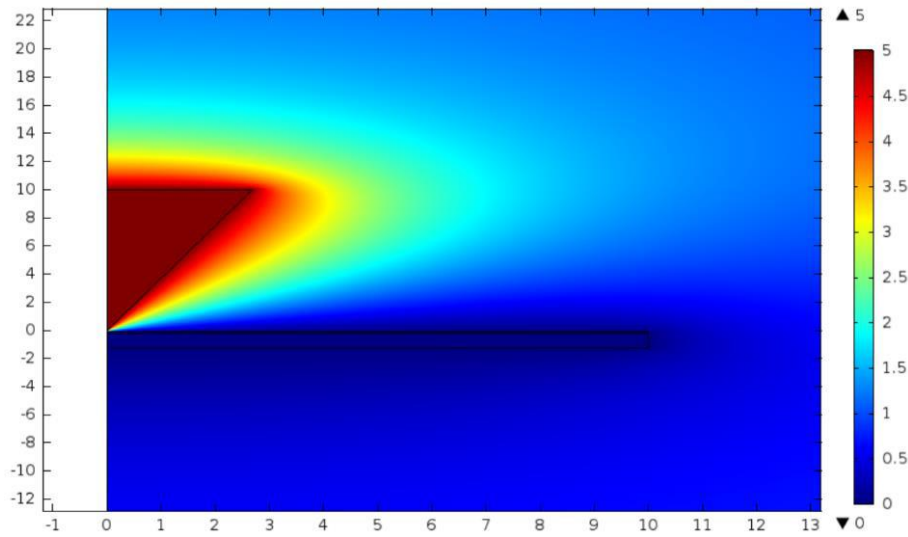


Figure V-48. Exemple de résultat de potentiel électrique obtenu par simulation pour une tension appliquée de 5 V et une distance pointe-échantillon de 90 nm.

Le premier objectif de cette simulation est de déterminer le rayon de la pointe utilisée lors des mesures, valeur nécessaire pour la suite des calculs. Pour ce faire, les données acquises expérimentalement sur l'échantillon de référence en or sont utilisées afin d'être comparées à des résultats issus de la simulation obtenus pour différentes valeurs de rayon de la pointe en l'absence d'échantillon diélectrique. La Figure V-49 présente les résultats obtenus pour trois valeurs de rayon différentes comparés aux données expérimentales.

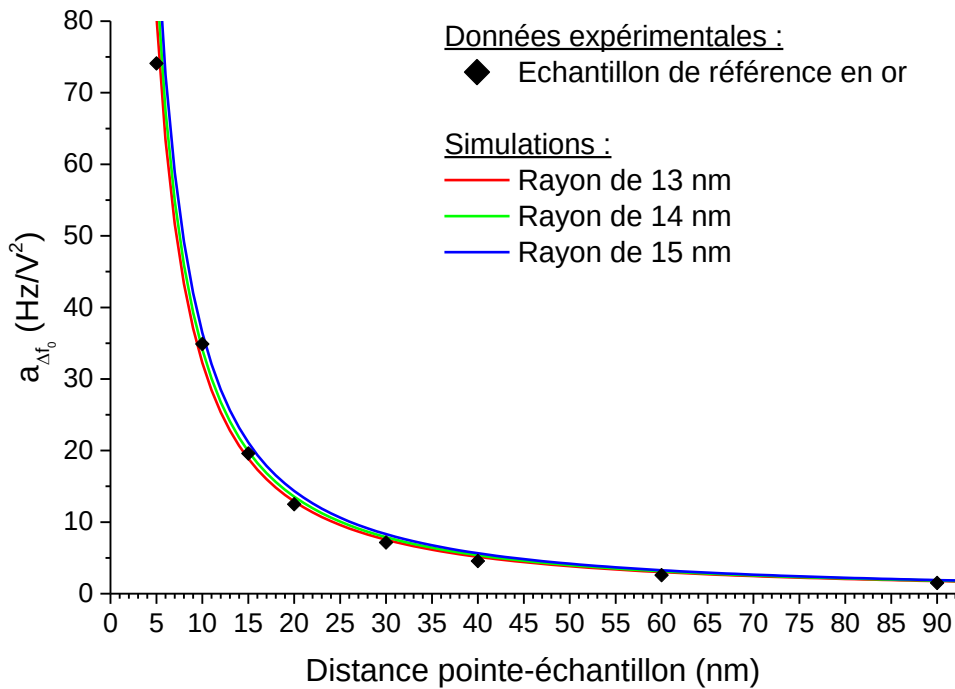


Figure V-49. Courbes de la variation de $a\Delta f_0$ en fonction de la distance pointe-échantillon obtenues sur un échantillon en or expérimentalement (◆) et par simulation pour différents rayons de pointe (lignes courbées).

Les données simulées permettent d'estimer la valeur du rayon de la pointe utilisée égale à 14 ± 1 nm. Le second objectif de ces simulations consiste à déterminer la permittivité diélectrique d'un échantillon (matrice ou particule de platinoïde seule) en utilisant le même raisonnement que précédemment mais en essayant de se rapprocher au plus près des données expérimentales en jouant cette fois-ci sur la valeur de permittivité diélectrique (méthode de la bissection). Sur la Figure V-50 sont représentés les résultats obtenus pour la matrice de l'échantillons R_{1,5} avec différentes valeurs de permittivité diélectrique et une épaisseur du diélectrique fixée à 400 μm.

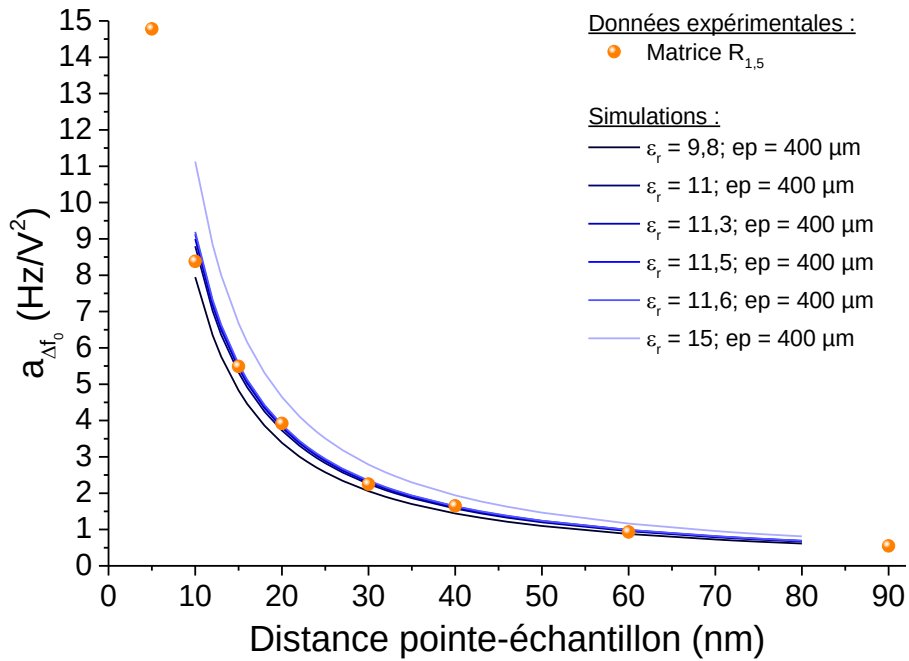


Figure V-50. Courbes de la variation de $a_{\Delta f_0}$ en fonction de la distance pointe-échantillon obtenues sur l'échantillon R_{1,5} expérimentalement (●) et par simulation sur un échantillon de 400 μm d'épaisseur pour différentes permittivité diélectrique ϵ_r (lignes courbées).

A partir de ce graphique, la permittivité diélectrique de la matrice R_{1,5} déterminée par simulation est égale à $\epsilon_r = 11,5$. Cette valeur de permittivité a été obtenue pour une épaisseur de diélectrique fixée pour la simulation à 400 μm , choisie par rapport à la mesure d'épaisseur réalisée sur l'échantillon R_{1,5} dont la précision est de l'ordre de $\pm 0,1$ mm. Des simulations supplémentaires (non présentées ici) ont donc été effectuées pour des épaisseurs de 300 et 200 μm afin de vérifier l'influence de l'épaisseur sur la permittivité diélectrique. Les valeurs de permittivités diélectriques obtenues sont inférieures à celle de l'échantillon de 400 μm d'épaisseur avec des valeurs respectives de 10,5 et 9,5. La diminution d'épaisseur entraîne donc une diminution de la permittivité diélectrique ce qui met en avant l'importance de la précision de la mesure d'épaisseur de l'échantillon.

Les simulations réalisées à partir des mesures effectuées sur deux matrices de l'échantillon R_{14,0} ont permis d'obtenir des valeurs de permittivité diélectrique comprises entre 27 et 32 et celle relative à la matrice exempte de platinoïde R₀ a donné une valeur égale à 13. La valeur de la matrice R₀ est légèrement supérieure à des valeurs trouvées dans la littérature pour des verres de composition similaire. A titre d'exemple des valeurs situées entre 4,65 et 6 sont reportées pour un verre borosilicaté de type Pyrex de composition massique moyenne 74% SiO₂/1% Al₂O₃/15% B₂O₃/4% Na₂O/6% PbO et des valeurs situées entre 7 et 7,3 pour un verre sodocalcique de composition massique moyenne 73% SiO₂/1% Al₂O₃/17% Na₂O/4% MgO/5% CaO [77]. Ces valeurs montrent qu'un effet du sodium sur la permittivité diélectrique est envisageable avec une valeur légèrement supérieure pour le verre sodocalcique par rapport au verre borosilicaté. Cet effet du sodium sur la permittivité diélectrique a d'ailleurs été prouvé par B. Kaur *et al.* dans des verres de compositions (60-x) SiO₂-15 CaO-10 Al₂O₃-5 TiO₂-(10+x) Na₂O (% molaire) [78]. Ces données de permittivité issues de la littérature sont proches des valeurs de permittivité diélectrique obtenues pour nos échantillons de la série R_x qui présentent une teneur en sodium comprise entre 12,3 et 14,3 % massique. D'après les résultats de simulations, il semble exister un effet du RuO₂ sur la valeur locale de la permittivité diélectrique des matrices. Bien que la permittivité diélectrique locale calculée soit plus élevée pour l'échantillon R_{14,0} par rapport à l'échantillon R₀, un doute subsiste tout de même sur ces valeurs du fait notamment de la valeur obtenue pour l'échantillon R_{1,5} légèrement inférieure à celle de l'échantillon R₀.

Dans le cas des particules de RuO_2 , l'échantillon simulé est conducteur et les valeurs de permittivité diélectrique nécessaires pour encadrer la valeur expérimentale deviennent trop importantes et perdent par conséquent toute signification physique. Cela vient cependant confirmer les résultats obtenus par microscopie à force atomique conductrice ayant révélé l'effet conducteur des particules les plus grosses présentes dans l'échantillon $\text{R}_{14,0}$.

CONCLUSION DU CHAPITRE V

Ce dernier chapitre a permis d'étudier, au travers de deux séries de verres simplifiés M_x et R_x, l'influence respectivement de l'ajout d'oxyde de molybdène MoO₃ et d'oxyde de ruthénium RuO₂ dans un verre à 4 oxydes (M₀ ou R₀) sur leurs propriétés microstructurales et électriques. Ces verres simplifiés et leur composition ont été choisis afin d'approfondir la compréhension des résultats obtenus sur les échantillons prélevés au niveau des strates de reliquats de verres complexes vitrocristallin et verre de conditionnement de PF présentés dans le chapitre précédent.

Pour la série M_x, deux scénarios de refroidissement ont été réalisés afin d'obtenir des états de cristallisations différents. L'étude microstructurale effectuée à l'aide de plusieurs techniques (ATD, DRX, MEB) a dans un premier temps permis de mettre en évidence l'apparition des phases CaMoO₄ (également identifiée au sein de la strate 3 d'un reliquat de verre vitrocristallin) et Na₂MoO₄ dans les verres obtenus par refroidissement lent et coulée sur plaque. Ces phases apparaissent respectivement à partir de 1,5 % et 3,0 % molaire d'oxyde de molybdène dans les verres obtenus par coulées sur plaque et à partir de 1,4 % et 2 % molaire dans les verres obtenus après refroidissement lent. Les analyses thermiques ont permis de déterminer la température d'apparition de la phase Na₂MoO₄ vers 650 °C et d'observer que cette température restait constante avec l'ajout de MoO₃. La température d'apparition de la phase CaMoO₄ a elle, été déterminée vers 920 °C et il a été observé que celle-ci se déplaçait vers les hautes températures lorsque la concentration en MoO₃ augmentait. Les analyses MEB ont aussi révélé une augmentation de la taille des cristallisations formées avec l'ajout de molybdène, cette augmentation étant favorisée lorsqu'un refroidissement lent est effectué. Dans un second temps, l'étude des propriétés électriques a mis en évidence l'influence de l'ajout d'oxyde de molybdène dans les verres entraînant une diminution de la conductivité électrique. Cette diminution a principalement été attribuée à la formation de phases cristallisées jouant le rôle d'obstacles supplémentaires à franchir pour les porteurs de charges (grâce à l'apport du verre M15_bis) mais également à la substitution progressive des autres éléments et principalement du sodium dans les compositions par l'oxyde de molybdène.

Concernant la série R_x, les études microstructurales ont tout d'abord mis en évidence la présence de bulles de gaz au sein des échantillons les plus riches en RuO₂. Grâce à des analyses complémentaires de densité et de calculs thermodynamiques, ces bulles ont été attribuées à du gaz piégé au niveau des poudres de précurseurs dont l'évacuation lors de l'élaboration est rendue d'autant plus difficile que la viscosité de l'échantillon est élevée. L'étude des propriétés électriques a mis en évidence l'apparition d'un phénomène de conduction électronique liée à la présence de particules de platinoïdes dans les échantillons. La concentration à partir de laquelle le processus électronique est visualisé, appelée seuil de percolation, se situe à une valeur relativement basse par rapport à des valeurs déterminées par modélisations numériques. Cette faible valeur a été expliquée par un phénomène de percolation électrique dans lequel les particules ne sont pas en contact physique mais suffisamment proches pour induire des phénomènes de conduction par effet tunnel ou par « hopping » au sein de la matrice isolante dont les propriétés physio-chimiques ont été légèrement modifiées. Les mesures à plus haute température dans le verre à l'état liquide/visqueux ont permis de montrer que la conductivité électronique jouait une part moins importante vis-à-vis de la composante ionique dans cette gamme de températures. Un phénomène d'hystérésis a également été observé lors des mesures de conductivité à haute température se manifestant par des valeurs plus basses lors d'une mesure pendant la montée en température. Ce phénomène cyclique obtenu à partir d'une certaine concentration en RuO₂ identique à celle du seuil de percolation a été expliqué par un processus de dissolution-reprécipitation présentant chacun une cinétique différente entre la descente et la remontée en température. Ce phénomène ayant en partie été confirmé grâce aux résultats de microscopie en champ proche obtenus.

Les relations entre la composition, la microstructure et les propriétés électriques établies dans ce chapitre permettent de confirmer l'identité des charges électriques dans les échantillons de reliquats des verres complexes vitrocristallin et verre de conditionnement de PF ainsi que leurs déplacements vis-à-vis des hétérogénéités formées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse, Université de Paris VI, 2009
- [2] K.M. Davis, M. Tomozawa, An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 201(3) (1996) 177-198.
- [3] X.K. Hu, Z.T. Song, H.B. Wang, W.L. Liu, F. Qin, Z.F. Zhang, Preparation of Silica Abrasives from Water Glass and Application in Silicon Wafer Polishing, *Advanced Materials Research* 92 (2010) 183-187.
- [4] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majerus, D. de Ligny, C. Mercier, Effect of compositional changes on the structure and crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO_3 , in: A. Cozzi, T. Ohji (Eds.), *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries Xii2009*, pp. 59-+.
- [5] M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trebosc, D. Caurant, O. Majerus, F. Angeli, T. Charpentier, Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ^{95}Mo MAS NMR, *Journal of the American Ceramic Society* 94(12) (2011) 4274-4282.
- [6] S. Peugeot, T. Fares, E.A. Maugeri, R. Caraballo, T. Charpentier, L. Martel, J. Somers, A. Janssen, T. Wiss, F. Rozenblum, M. Magnin, X. Deschanel, C. Jégou, Effect of $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ irradiation on the structure of a sodium borosilicate glass, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 327 (2014) 22-28.
- [7] N. Chouard, D. Caurant, O. Majerus, J.L. Dussossoy, S. Klimin, D. Pytalev, R. Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Effect of MoO_3 , Nd_2O_3 and RuO_2 on the crystallization of soda-lime aluminoborosilicate glasses, 2014.
- [8] K. Konstantinou, P.V. Sushko, D.M. Duffy, Modelling the local atomic structure of molybdenum in nuclear waste glasses with ab initio molecular dynamics simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18(37) (2016) 26125-26132.
- [9] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--B}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 90(3) (2007) 774-783.
- [10] J. Fournier Renaud, Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus – contexte des verres nucléaires, Thèse, Université de Montpellier, 2017
- [11] P. Muralidharan, N. Nallamuthu, I. Prakash, N. Satyanarayana, M. Venkateswarlu, AC Conductivity and Electrical Modulus Studies on Lithium Vanadophosphate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 90(1) (2007) 125-131.
- [12] S. Dahiya, R. Punia, A. Singh, A.S. Maan, S. Murugavel, DC Conduction and Electric Modulus Formulation of Lithium-Doped Bismuth Zinc Vanadate Semiconducting Glassy System, *Journal of the American Ceramic Society* 98(9) (2015) 2776-2783.
- [13] K. El-Egili, AC conductivity of some alkali borosilicate glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8(19) (1996) 3419.
- [14] S. Sanghi, A. Sheoran, A. Agarwal, S. Khasa, Conductivity and dielectric relaxation in niobium alkali borate glasses, *Physica B: Condensed Matter* 405(24) (2010) 4919-4924.
- [15] A. Sheoran, S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V.P. Seth, Impedance spectroscopy and dielectric relaxation in alkali tungsten borate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 475(1-2) (2009) 804-809.
- [16] S.K. Arya, S.S. Danewalia, K. Singh, Frequency independent low-k lithium borate nanocrystalline glass ceramic and glasses for microelectronic applications, *J. Mater. Chem. C* 4(15) (2016) 3328-3336.
- [17] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Effect of composition on ionic transport in $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(26-27) (2006) 2731-2736.
- [18] H. Fan, Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate en relation avec leur structure, Université d'Orléans, 2017

- [19] A.K. Jonscher, Universal dielectric response, *Nature* 267(5613) (1977) 673-679.
- [20] M. Dult, R.S. Kundu, J. Hooda, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, Temperature and frequency dependent conductivity and electric modulus formulation of manganese modified bismuth silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 423-424 (2015) 1-8.
- [21] R. Punia, R.S. Kundu, M. Dult, S. Murugavel, N. Kishore, Temperature and frequency dependent conductivity of bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system, *Journal of Applied Physics* 112(8) (2012) 083701.
- [22] S. Bale, S. Rahman, Electrical conductivity studies of Bi₂O₃–Li₂O–ZnO–B₂O₃ glasses, *Materials Research Bulletin* 47(5) (2012) 1153-1157.
- [23] K. Funke, Jump relaxation in solid electrolytes, *Progress in Solid State Chemistry* 22(2) (1993) 111-195.
- [24] S. Dahiya, R. Punia, S. Murugavel, A.S. Maan, Temperature and frequency dependent conductivity of lithium doped bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system, *Indian Journal of Physics* 88(11) (2014) 1169-1173.
- [25] B. Camara, W. Lutze, J. Lux, An Investigation on the Valency State of Molybdenum in Glasses with and without Fission Products, in: C.J.M. Northrup (Ed.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 93-102.
- [26] A. Horneber, B. Camara, W. Lutze, Investigation on the Oxidation State and The Behaviour of Molybdenum in Silicate Glass, *MRS Proceedings* 11 (2011) 279.
- [27] A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Krupinski, M. Konon, T. Antropova, M. Marszalek, The effect of Fe on the structure and electrical conductivity of sodium borosilicate glasses, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(34) (2017) 23318-23324.
- [28] R.V. Barde, K.R. Nemade, S.A. Waghuley, AC conductivity and dielectric relaxation in V₂O₅–P₂O₅–B₂O₃ glasses, *Journal of Asian Ceramic Societies* 3(1) (2015) 116-122.
- [29] P. Kluvánek, R. Klement, M. Karáčoň, Investigation of the conductivity of the lithium borosilicate glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353(18-21) (2007) 2004-2007.
- [30] M. Malki, P. Echegut, Electrical conductivity of the CaO–SiO₂ system in the solid and the molten states, *Journal of Non-Crystalline Solids* 323(1-3) (2003) 131-136.
- [31] G. Gruener, K. Dembinski, A. Bouvier, J.P. Loup, P. Odier, Measurements of conductivity in liquids. Application to 2CaOAl₂O₃SiO₂, *The European Physical Journal - Applied Physics* 4(1) (1998) 101-106.
- [32] G. Gruener, P. Odier, D. De Sousa Meneses, P. Florian, P. Richet, Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts, *Physical Review B* 64(2) (2001).
- [33] S.S. Gundale, V.V. Behare, A.V. Deshpande, Study of electrical conductivity of Li₂O–B₂O₃–SiO₂–Li₂SO₄ glasses and glass-ceramics, *Solid State Ionics* 298 (2016) 57-62.
- [34] M.L.F. Nascimento, N.O. Dantas, Anderson-stuart model of ionic conductors in Na₂O–SiO₂ glasses, *Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal* 12(1) (2003) 7-13.
- [35] B. Roling, A. Happe, K. Funke, M.D. Ingram, Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses, *Physical Review Letters* 78(11) (1997) 2160-2163.
- [36] J.H. Simmons, P.B. Elterman, C.J. Simmons, R.K. Mohr, Dielectric Relaxation in High-Silica Borosilicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 62(3-4) (1979) 158-161.
- [37] I. Kashif, I. Kashif, A. Ratep, Effect of heat treatment on structural and physical properties of lithium borosilicate glass *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, April (2016), 57 (2), 97–103, 2016.
- [38] A. Daidouh, M.L. Veiga, C. Pico, Structure determination of the new layered compound Cs₂TiP₂O₈ and ionic conductivity of Cs₂MP₂O₈ (M=Ti, V), *Solid State Ionics* 104(3) (1997) 285-294.
- [39] M.A. Fersi, I. Chaabane, M. Gargouri, Impedance, AC conductivity and dielectric behavior Adeninium Trichloromercurate (II), *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 83 (2016) 306-313.

- [40] S. Abouelhassan, Investigation of the Dielectric Properties and Thermodynamic Parameters of $(50-x) \text{P}_2\text{O}_5-x\text{AgI}-40\text{Ag}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ Ionic Glass, *Chinese Journal of Physics* 48(5) (2010) 650-661.
- [41] G.I. Darricarrere, Contribution à l'étude des phénomènes de conductivité et de polarisation dans quelques verres oxydes ioniques, Montpellier 2, 2006
- [42] A. Dutta, T.P. Sinha, P. Jena, S. Adak, Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda–lime–silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(33) (2008) 3952-3957.
- [43] J.M. Bobe, J.M. Réau, J. Senegas, M. Poulain, F⁻ ion conductivity and diffusion properties in ZrF₄-based fluoride glasses with various NaF concentrations ($0 \leq x\text{NaF} \leq 0.45$), *Solid State Ionics* 82(1) (1995) 39-52.
- [44] S. Dhankhar, R.S. Kundu, M. Dult, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, Electrical conductivity and modulus formulation in zinc modified bismuth boro-tellurite glasses, *Indian Journal of Physics* 90(9) (2016) 1033-1040.
- [45] B. Shanmugavelu, V.V. Ravi Kanth Kumar, Thermal, structural and electrical studies of bismuth zinc borate glasses, *Solid State Sciences* 20 (2013) 59-64.
- [46] C. Simonnet, A. Grandjean, Mixed ionic and electronic conductivity of RuO₂-glass composites from molten state to glassy state, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(19-20) (2005) 1611-1618.
- [47] C. Simonnet, A. Grandjean, J. Phalippou, Electrical behavior of platinum-group metals in glass-forming oxide melts, *Journal of Nuclear Materials* 336(2-3) (2005) 243-250.
- [48] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, M. Allix, A. Grandjean, Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *Journal of Nuclear Materials* 389(3) (2009) 450-457.
- [49] R. Pflieger, M. Malki, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, Electrical Conductivity of RuO₂-Borosilicate Glasses: Effect of the Synthesis Route, *Journal of the American Ceramic Society* 92(7) (2009) 1560-1566.
- [50] C. Simonnet, Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes: effet de l'incorporation de particules de RuO₂, Thèse, Université Montpellier 2, 2004
- [51] J. Puig, C. Hanotin, M. Neyret, P. Marchal, High temperature rheological study of borosilicate glasses containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer, *Journal of Nuclear Materials* 469 (2016) 112-119.
- [52] J. Puig, B. Penelon, P. Marchal, M. Neyret, Rheological Properties of Nuclear Glass Melt Containing Platinum Group Metals, *Procedia Materials Science* 7 (2014) 156-162.
- [53] C. Hanotin, J. Puig, M. Neyret, P. Marchal, Platinum group metal particles aggregation in nuclear glass melts under the effect of temperature, *Journal of Nuclear Materials* 477 (2016) 102-109.
- [54] H. Boucetta, Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité, Montpellier 2, 2012
- [55] O. Pinet, S. Mure, Redox behavior of platinum-group metals in nuclear glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355(3) (2009) 221-227.
- [56] H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravaux, X. Carrier, S. Casale, S.p. Gossé, A.I. Monteiro, S. Schuller, Mechanism of RuO₂ crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach, *Inorganic chemistry* 51(6) (2012) 3478-3489.
- [57] S. Gossé, S. Bordier, C. Guéneau, E. Brackx, R. Domenger, J. Rogez, Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system, *Journal of Nuclear Materials* 500 (2018) 252-264.
- [58] W.E. Bell, M. Tagami, High-temperature chemistry of the ruthenium-oxygen system, *The Journal of Physical Chemistry* 67(11) (1963) 2432-2436.
- [59] F. Pacaud, C. Fillet, N. Jacquet-Francillon, Effect of platinoids on French LWR reference glass properties, *MRS Online Proceedings Library Archive* 257 (1991).

- [60] R.P. Turcotte, J.W. Wald, Devitrification behavior in a zinc borosilicate nuclear waste glass, ; Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, Wash. (USA), 1978, p. Medium: ED; Size: Pages: 43.
- [61] R.P. Turcotte, J.W. Wald, R.P. May, Devitrification of Nuclear Waste Glasses, in: C.J.M. Northrup (Ed.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 141-146.
- [62] K.-C. Pham, D. McPhail, C. Mattevi, A. Wee, D. H. C. Chua, Graphene-Carbon Nanotube Hybrids as Robust Catalyst Supports in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, 2016.
- [63] G. Barba Rossa, Modélisation multiphysique de l'élaboration de verre en creuset froid, Thèse, Université de Grenoble, 2017
- [64] A. Silný, B. Haugsdal, Electrical conductivity measurements of corrosive liquids at high temperatures, Review of Scientific Instruments 64(2) (1993) 532-537.
- [65] G. Pike, C. Seager, Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors, Journal of Applied Physics 48(12) (1977) 5152-5169.
- [66] C. Riedel, Dielectric and mechanical properties of polymers at macro and nanoscale, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2010
- [67] C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G.A. Schwartz, D.G. de Oteyza, A. Alegría, J. Colmenero, Dielectric properties of thin insulating layers measured by Electrostatic Force Microscopy, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 50(1) (2010) 10501.
- [68] C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G.A. Schwartz, D.G.d. Oteyza, A. Alegria, J. Colmenero, Determination of the nanoscale dielectric constant by means of a double pass method using electrostatic force microscopy, Journal of Applied Physics 106(2) (2009) 024315.
- [69] D. El Khoury, Towards the use of Electrostatic Force Microscopy to study interphases in nanodielectric materials, École doctorale Information, Structures, Systèmes - Unité de recherche UMR 5214, Institut d'Électronique et des Systèmes, Thèse de l'Université de Montpellier, 2017
- [70] D. El Khoury, R. Arinero, J.C. Laurentie, J. Castellon, Nanoscale surface charge detection in epoxy resin materials using electrostatic force spectroscopy, AIP Advances 6(3) (2016) 035318.
- [71] D. El Khoury, V. Fedorenko, J. Castellon, M. Bechelany, J.-C. Laurentie, S. Balme, Fr, #xe9, M. chette, M. Ramonda, R. Arinero, Characterization of Dielectric Nanocomposites with Electrostatic Force Microscopy, Scanning 2017 (2017) 14.
- [72] R. O'Hayre, G. Feng, W.D. Nix, F.B. Prinz, Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy, Journal of Applied Physics 96(6) (2004) 3540-3549.
- [73] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, High resolution electrical characterisation of Ag-conducting heterogeneous chalcogenide glasses, Solid State Ionics 181(25) (2010) 1205-1208.
- [74] P. De Wolf, E. Brazel, A. Erickson, Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy, Materials Science in Semiconductor Processing 4(1) (2001) 71-76.
- [75] P. Blood, J.W. Orton, The electrical characterisation of semiconductors, Reports on Progress in Physics 41(2) (1978) 157.
- [76] W.D. Ryden, A.W. Lawson, C.C. Sartain, Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂, Physics Letters A 26(5) (1968) 209-210.
- [77] M.F. Ashby, Chapter 15 - Material profiles, in: M.F. Ashby (Ed.), Materials and the Environment (Second Edition), Butterworth-Heinemann, Boston, 2013, pp. 459-595.
- [78] B. Kaur, K. Singh, O.P. Pandey, S. Thakur, Influence of modifier on dielectric and ferroelectric properties of aluminosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 465 (2017) 26-30.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette conclusion vise à rappeler les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse portant sur les phénomènes de transport de charges à l'origine des propriétés électriques et diélectriques de verres d'intérêt nucléaire. Les perspectives relatives à cette étude sont également présentées abordant à la fois des suggestions de compositions jugées intéressantes à étudier ainsi que des techniques expérimentales à exploiter ou à approfondir.

Dans le cadre de cette étude, des reliquats de verres nucléaires simulés (vitrocristallin et verre de conditionnement de PF) ont été récupérés à l'issue d'essais technologiques sur le PEV du CEA Marcoule. La séparation de ces reliquats en plusieurs strates dans lesquelles ont été prélevés des échantillons a permis de décrire précisément leurs microstructures ainsi que leurs propriétés électriques. Ces dernières ont été étudiées par impédancemétrie à l'état solide sur une large gamme de températures (jusqu'à la T_g) et de fréquences (1 Hz à 1 MHz).

Il a été observé que la plupart des échantillons issus de ces strates présentent une conductivité de type ionique thermiquement activée. La présence de nombreuses cristallisations au sein de la strate 2 du reliquat de verre vitrocristallin a mis en évidence un comportement particulier de la conductivité ionique dont l'évolution a présenté deux pentes associées à deux énergies d'activation distinctes, c'est-à-dire, à deux phénomènes de conduction différents. Le calcul de ces énergies d'activation à partir d'une loi d'Arrhenius de valeurs relativement proches pour les échantillons homogènes ou peu cristallisés permettent de supposer que les phénomènes de transport sont liés aux mêmes entités dans chacune des strates, à savoir les ions les plus mobiles Na^+ et Li^+ . D'autre part, la strate 3 du reliquat de verre de conditionnement de PF a quant à elle révélé un comportement totalement différent avec une conductivité électrique bien supérieure liée à la présence de particules de platinoïdes insolubles dans la matrice vitreuse. Cette conductivité électrique élevée et quasiment indépendante de la température est le résultat d'un transport d'électrons transitant entre les particules de platinoïdes.

L'étude des propriétés diélectriques, réalisée pour la première fois sur ce type d'échantillons, a permis d'apporter des premiers résultats quant à la capacité d'isolation électrique de l'autocreuset et de confirmer les hypothèses utilisées notamment pour les simulations thermo-hydrauliques du procédé de vitrification en creuset froid au sujet de la pertinence de négliger les courants capacitifs vis-à-vis des courants ohmiques. Ces affirmations ont pu être vérifiées grâce à la détermination du facteur de dissipation d'énergie via le calcul de la tangente de l'angle de pertes totales $\tan \delta$. Ces pertes ont montré des variations importantes en fréquence et en température mais restent tout de même faibles dans les domaines de fonctionnement du creuset froid (~ 300 kHz) pour l'ensemble des échantillons de verre. La présence de platinoïdes dans la strate 3 du reliquat de verre de conditionnement de PF a cependant entraîné des pertes importantes liées au mode de conduction électronique prédominant dans l'échantillon étudié mais sans conséquence pour le procédé du fait de la présence sous-jacente des deux autres strates isolantes.

La compréhension approfondie de l'ensemble des phénomènes observés dans les verres complexes a été permise grâce à l'étude de verres simplifiés. Deux séries de verres M_x et R_x incorporant respectivement de l'oxyde de molybdène et de l'oxyde de ruthénium ont été élaborées puis caractérisées.

L'étude microstructurale de la série de verres M_x a mis en évidence la formation d'une phase cristallisée de molybdate de calcium à partir d'une concentration en molybdène égale à 1,4 % ou 1,5 % molaire pour un refroidissement lent ou rapide respectivement. Une seconde phase de

molybdate de sodium a également été observée se formant pour des teneurs en MoO_3 de 2 % et 3 % molaire toujours selon le refroidissement subi par les échantillons. Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage ont mis en évidence une augmentation du nombre et de la taille de ces phases cristallisées avec l'ajout d'oxyde de molybdène, celles-ci étant favorisées lorsqu'un refroidissement lent est réalisé.

Le comportement électrique des échantillons de la série M_x s'est révélé être de type ionique quelle que soit la teneur en MoO_3 et caractérisé par une diminution de la conductivité électrique avec l'ajout d'oxyde de molybdène. Cette diminution a principalement été attribuée à l'augmentation de la quantité et du nombre de cristallisations au sein des échantillons favorisée lors d'un refroidissement lent. L'appauvrissement en sodium et calcium au profit de l'enrichissement en molybdène a également été proposé afin d'expliquer la diminution de conductivité électrique.

Enfin, l'analyse des propriétés diélectriques réalisée suite à leur représentation au travers de différents formalismes a permis de confirmer l'influence des phases cristallisées sur les transports de charges électriques. Ainsi, dans les échantillons les moins riches en oxyde de molybdène donc les échantillons homogènes ou peu cristallisés, il a été identifié que les charges électriques pouvaient soit se déplacer sur de longues distances soit présenter des mouvements de faibles amplitudes dans des puits de potentiels autour de leurs positions d'équilibres. Le passage d'un phénomène de déplacement à un autre se caractérise alors par une fréquence de coupure qui se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Les échantillons contenant une plus grande concentration en oxyde de molybdène, donc les plus cristallisés, ont eux aussi montré ces deux types de mouvements mais avec une fréquence de transition inférieure à celles des échantillons de verres homogènes pour une même température. Ce constat a été expliqué par le rôle d'obstacles joués par les phases cristallisées ayant pour conséquence de perturber voire de freiner le déplacement des porteurs de charges.

L'ajout d'oxyde de ruthénium dans les verres de la série R_x , a également modifié de façon plus ou moins importante la microstructure et le comportement électrique des échantillons. En effet, la présence de bulles de gaz a été constatée au sein des échantillons les plus riches en oxydes de ruthénium (8 % et 14 % massiques) et attribuée à une viscosité importante de l'échantillon lors de son élaboration due à la présence des particules de platinoïdes.

Les caractérisations électriques de ces échantillons à l'état solide puis à l'état liquide ont apporté des informations intéressantes dont certaines confirmant des résultats acquis précédemment. Il a tout d'abord été confirmé qu'un phénomène de percolation électrique se produit à l'état solide pour une concentration volumique en platinoïdes comprise entre 0,54 % et 0,79 % au-delà de laquelle la conduction devient de type électronique. Afin d'expliquer ce seuil relativement bas par rapport au seuil de percolation physique déterminé par simulation numérique, l'hypothèse d'une dissolution partielle des particules de RuO_2 a été avancée en accord avec la littérature. D'autre part, les mesures électriques à l'état liquide ont mis en évidence un phénomène d'hystérésis sur les courbes de conductivités des échantillons les plus riches en oxyde de ruthénium. Ce phénomène s'est manifesté par l'obtention de valeurs de conductivité électrique différentes entre la descente et la remontée en température et a été expliqué par un processus de dissolution-reprécipitation au niveau des particules de RuO_2 . Des cinétiques différentes leur ont été attribuées selon le moment de la mesure venant alors étayer la possibilité qu'un tel phénomène puisse se produire dans nos échantillons.

Tout au long de cette étude, des pistes d'approfondissement ont pu être identifiées laissant la place à de nombreuses perspectives. Celles-ci sont abordées dans cette partie et permettront de guider les prochaines études sur les différents aspects développés dans le cadre de ces travaux.

Concernant les phénomènes de percolation électrique et d'hystérésis observés pour les échantillons de la série R_x , un processus de dissolution du ruthénium a été proposé afin de les expliquer. La solubilité du ruthénium dans des verres borosilicatés étant très faible (quelques

centaines de ppm), elle est impossible à mettre en évidence par des techniques de microscopies usuelles (optiques ou électroniques). Bien que la microscopie en champ proche représente une technique prometteuse pour confirmer la présence de ruthénium dissous, elle est difficile à mettre en œuvre et nécessite des précautions particulières en termes de préparation d'échantillon et de mesure. D'après des premiers essais, la spectrométrie TOF-SIMS semble être une bonne alternative pour la détection du ruthénium dissous et permettrait alors de vérifier l'augmentation de la quantité de ce ruthénium dissous avec la teneur nominale en oxyde précurseur RuO_2 . L'identification du mode de transfert électronique (tunneling, hopping, ...) pourrait être réalisée par des mesures spécifiques utilisées en microélectronique et basées sur les caractéristiques courant-tension ($I - V$) des échantillons, obtenues en faisant varier la tension aux bornes de l'échantillon. Afin d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires au phénomène d'hystérésis observé, il serait intéressant de réaliser des mesures en isotherme de la conductivité électrique afin d'étudier l'évolution de celle-ci au cours du temps et de les comparer à la cinétique de dissolution du ruthénium.

Suite aux caractérisations microstructurales réalisées au cours de cette étude sur les verres simplifiés des séries M_x et R_x , la détermination plus précise des fractions de cristaux au sein des échantillons semble être un point important à développer. En effet, cette fraction ayant été déterminée par microscopie électronique à balayage, seule une information en surface est obtenue. Il serait intéressant de comparer la fraction surfacique à une fraction volumique extrapolée grâce à des méthodes telle que la stéréoscopie ou déterminée par recours à des techniques expérimentales comme par exemple la tomographie à rayons X ou des affinements de Rietveld.

A l'image des mesures en isotherme proposées pour l'interprétation de l'hystérésis observée sur les données de conductivité des échantillons de la série R_x , des mesures similaires sur les échantillons de la série M_x (à l'état liquide) pourraient être envisagées afin d'observer l'évolution de la conductivité électrique en fonction du temps. Par ailleurs, en choisissant des températures particulières proches de celles auxquelles se forment les phases cristallisées Na_2MoO_4 et CaMoO_4 , des perturbations pourraient potentiellement être observées au niveau de la conductivité électrique.

Au cours de cette thèse, des résultats encourageants ont été obtenus par des techniques de microscopie en champ proche. Le recours à ces techniques associées à des simulations numériques nous ont permis d'accéder à des valeurs de permittivité diélectrique de certaines matrices de verres de la série R_x . La détermination de ces valeurs pour les autres verres de cette série et des échantillons de la série M_x permettrait de compléter les caractérisations réalisées et de voir si l'influence de l'un des deux oxydes RuO_2 ou MoO_3 est plus importante. La simulation numérique a toutefois montré des limites concernant la possibilité de représenter un échantillon hétérogène pour la mesure locale de la permittivité diélectrique. Une modification du système simulé pourrait permettre une meilleure représentation des échantillons et une meilleure précision dans le calcul de la permittivité diélectrique afin que la comparaison avec les données macroscopiques puisse être réalisée.

Afin de faciliter la compréhension des phénomènes de transports de charges au sein de verres complexes, deux séries de verres simplifiés ont été étudiées dans le cadre de cette thèse. Ces séries mettent en jeu l'ajout d'oxyde de molybdène et d'oxyde de ruthénium. D'après de précédentes études, ces deux oxydes montrent des interactions particulières lorsqu'ils sont présents dans des verres borosilicatés. D'une part la présence de la phase Na_2MoO_4 favorise l'obtention de particules de RuO_2 sous forme d'aiguille et d'autre part, le RuO_2 joue le rôle d'agent nucléant pour les phases molybdiques. Il serait par conséquent intéressant de réaliser une série de verres incorporant ces deux oxydes en ajustant si nécessaire les compositions et de caractériser la microstructure et les propriétés électriques des échantillons obtenus. Cette série de verre permettrait de se rapprocher un peu plus des verres complexes en termes de compositions chimiques mais aussi en termes de microstructures avec l'obtention d'aiguilles de RuO_2 , ces dernières étant par ailleurs connues pour abaisser le seuil de percolation électrique. L'étude d'éléments supplémentaires, en particulier celle d'autres platinoïdes comme le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) pouvant être rencontrés dans les verres nucléaires complexes, serait également intéressante à réaliser dans le but de déterminer leur

influence sur les propriétés électriques des échantillons et pour savoir à quel niveau se situe cette influence par rapport à celle attribuée aux particules d'oxyde de ruthénium.

Les isolants électriques sont caractérisés par des faibles pertes diélectriques (propriété développée dans cette étude), mais aussi par une forte résistance au claquage électrique (ou rigidité diélectrique), propriété non abordée ici mais beaucoup étudiée dans le domaine de l'isolation électrique. En effet, cette propriété correspond à la tension maximale que peut supporter un échantillon isolant avant de laisser passer un courant électrique. L'induction électromagnétique mise en œuvre dans le creuset froid étant susceptible d'engendrer des différences de potentiel entre le verre et les éléments refroidis du creuset, il serait intéressant de caractériser la rigidité diélectrique des autocreusets. Dans le cas des matériaux isolants, une norme européenne présentant des méthodes d'essai pour la détermination de cette propriété existe sous la référence *NF EN 60243-1 :2013-11*. Cette norme décrit une procédure à suivre afin d'obtenir la rigidité diélectrique de matériaux. Ce document pourrait servir de base à la caractérisation d'échantillons de verre.

Propriétés électriques de verres d'intérêt nucléaire

Résumé :

La vitrification des déchets nucléaires de hautes activités est une étape importante à maîtriser afin d'assurer leur confinement. Depuis 2010, un procédé de vitrification en creuset froid présentant de nombreux avantages est exploité à cet effet dans l'usine de La Hague. Cette technologie est basée sur la circulation de courants électromagnétiques directement dans la charge du creuset dont les parois sont refroidies. Grâce au gradient thermique créé entre ces parois refroidies et le bain de verre en fusion, une couche de verre solide appelée autocreuset est formée jouant le rôle de barrière anticorrosive et électriquement isolante. Du fait de leur composition et de leur microstructure complexes, l'étude des propriétés électriques et diélectriques des verres d'intérêt nucléaire et la compréhension des phénomènes mis en jeu sont nécessaires afin de maîtriser convenablement le fonctionnement du procédé en creuset froid ainsi que les simulations thermo-hydrauliques qui lui sont associées.

L'étude présentée ici porte sur la description des phénomènes de mouvements de charges électriques à l'origine des propriétés électriques et diélectriques ayant lieu au sein de verres borosilicatés d'intérêt nucléaire. Des relations entre ces propriétés et la composition ainsi que la microstructure de ces verres sont également établies. Ces problématiques sont tout d'abord abordées dans le cas de deux verres technologiques inactifs de compositions complexes grâce à des caractérisations microstructurales et des mesures d'impédance complexe à l'état solide. Une description plus détaillée des phénomènes mis en jeu est réalisée grâce à la caractérisation de verres simplifiés à 5 oxydes ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO -RuO}_2$ ou -MoO_3) permettant ainsi une meilleure compréhension des mouvements de charges selon la fréquence du champ électrique, la température ainsi que la composition et la microstructure du matériau.

Mots clés : verre borosilicaté, conductivité électrique, propriétés diélectriques, spectroscopie d'impédance, creuset froid, platinoïdes, seuil de percolation

Electrical properties of glasses used for nuclear waste immobilization

Abstract:

The vitrification of high-level nuclear waste is an important step to master in order to ensure their immobilization. Since 2010, a cold crucible induction melter is used in the La Hague plant due to its advantages. This process is based on electromagnetic currents directly induced on the load of the crucible whose walls are water-cooled. Thanks to the thermal gradient established between these cooled walls and the molten glass, a solid glass layer called self-crucible is created which protects the crucible from corrosion effects and acts as an electrical insulator. Due to their complex composition and microstructure, the study of electrical and dielectric properties of nuclear glasses and the understanding of the related phenomena are necessary in order to efficiently master the cold crucible process and the associated thermo-hydraulic simulations.

This study is dealing with the description of the electric charge motion phenomena involving the electrical and dielectric properties of the nuclear borosilicate glasses. Relationships between these properties, the composition and the microstructure are also given. These issues are firstly broached through the investigation of two industrial inactive glasses of complex composition thanks to microstructure characterizations and complex impedance measurements in the solid-state. A more detailed description of the phenomena is performed thanks to the characterization of simplified glasses containing 5 oxides ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO -RuO}_2$ or -MoO_3) allowing a better understanding of the charge motion according to the electrical field frequency, the temperature, the composition and the microstructure of the material.

Keywords: borosilicate glass, electrical conductivity, dielectric properties, impedance spectroscopy, cold crucible



CEMHTI-CNRS UPR3079
Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
1D Avenue de la Recherche
Scientifique
45 071 Orléans Cedex 2



