



FR9905905

Gestion INIS
Doc. Brev. N. 22/5/98
N° INIS 05055905

L'UNIVERSITE D'ORLEANS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique et Chimie des Matériaux

Ludovic DE SORME

DES FONDATIONS BOURGEOISES D'INTERET NUCLEAIRE

Soutenue le 23 avril 1998 devant le jury composé de :

M. CHARVET J.	Université d'Orléans	Président
M. CHATILLON C.	ENSEE-Grenoble	Rapporteurs
M ^{me} ZANNI H.	ESPCI-Paris	
M ^{me} BESSADA C.	CRMHT-Orléans	Examineurs
M. BORDIER G.	CEA-Saclay	
M. COUTURES J.P.	CRMHT-Orléans	
M. DUSSOSSOY J.L.	CEA-ValRhô	
M. TARNERO M.	COGEMA	Invité

*à mes grands parents et parents
à Carole et Camille.*

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à l'égard de M. J.P. Coutures, directeur du Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température (UPR 4212 du CNRS), pour avoir dirigé ma thèse et m'avoir laissé une part de liberté dans mes travaux et orientations. Que Messieurs J.P. Moncouyoux, chef du Service de Confinement des Déchets (Commissariat à l'Energie Atomique de la Vallée du Rhône, Marcoule) et S. Goldstein, chef de la Section d'Expérimentation et de Physico-Chimie (Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay) trouvent également l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif.

Ce travail a été cofinancé par la COGEMA. J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Tarnero et Do Quang pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame H. Zanni, et Messieurs C. Chatillon et J. Charvet qui ont aimablement accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie tout particulièrement Madame C. Bessada, Messieurs J.L. Dussossoy et C. Gonella pour m'avoir encadré et soutenu pendant ces trois années. Que leur patience et leur investigation personnelle soient pleinement reconnues.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur G. Bordier pour m'avoir communiqué sans compter sa passion de la Thermodynamique.

Un sincère et grand merci à A. Blanchet, pour l'ensemble des expériences réalisées pendant mon absence à Saclay, à B. Provot pour sa participation à la conception d'un appareil de Transpiration, à "Aldo" pour avoir élaboré l'ensemble des verres étudiés dans ce travail et à V. Montouillout pour son aide précieuse en RMN.

Certaines expériences n'auraient pu être réalisées sans la participation de S. Pagnet, C. Domergue, P. Gonzalez, C. Marquès, B. Penelon, J.M. Boubals, P. Perouty et J. Le Ny. Je les remercie chaleureusement pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Je souhaite enfin remercier C. Magnenet, P. Florian, F. Fayon, D. Trumeau, V. Lacassagne, L. Bonafous, P. Echehut, H. Chaudret, S. Chatain et, toutes les personnes du SCD qui ont participé de près ou de loin à cette thèse.

Merci à tous ceux qui ont fait que ces trois années resteront un excellent souvenir.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	4
 <u>Première Partie - LES VERRES BOROSILICATES ET LEUR STRUCTURE</u> 	
CHAPITRE I - LA VITRIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES	8
I-1 Les solutions de haute activité à vitrifier	8
I-2 Les anciens procédés de vitrification	9
I-3 Le procédé actuel de vitrification	9
I-4 Le verre R7T7	10
I-5 Les verres étudiés	12
 CHAPITRE II - ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA STRUCTURE DES VERRES BOROSILICATES	 14
II-1 L'état vitreux	14
II-2 La structure des verres silicatés	16
II-3 La structure des verres borosilicatés	17
 CHAPITRE III - CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES VERRES BOROSILICATES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	 21
III-1 La Résonance Magnétique Nucléaire	21
III-1.1 principes de base	21
III-1.2 principales interactions en RMN du solide	28
III-1.3 RMN haute-résolution solide	33
III-1.3.1 <i>technique MAS ("Magic Angle Spinning") ou rotation à l'angle magique</i>	33
III-1.3.2 <i>acquisition du signal spécifique aux noyaux quadripolaires</i>	33

III-2 La structure des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire à température ambiante	36
III-2.1 RMN de ^{27}Al	37
III-2.2 RMN de ^{11}B	41
III-2.3 RMN de ^{29}Si	43
III-2.4 RMN des alcalins	47
III-2.5 discussion	50
III-3 Suivi in situ de la structure des verres borosilicatés par RMN haute température	52
III-3.1 dispositif expérimental	53
III-3.2 RMN haute température de ^{11}B	55
III-3.3 RMN haute température de ^{23}Na	59
III-3.4 RMN haute température de ^7Li	61
III-4 Conclusion générale sur la structure des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire	65

Seconde Partie - LA VOLATILITE DES VERRES

ET DES FONTES BOROSILICATES D'INTERET NUCLEAIRE

CHAPITRE IV - SPECTROMETRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE	68
IV-1 Introduction	68
IV-2 Description du montage expérimental	69
IV-3 Analyse des éléments volatils	71
IV-3.1 principe	71
IV-3.2 état des connaissances	72
IV-3.3 résultats	74
IV-4 Pressions partielles	76
IV-4.1 principe	76
IV-4.2 causes d'incertitudes expérimentales	82
IV-4.3 résultats expérimentaux	84
IV-5 Propriétés thermodynamiques des espèces volatiles	89
IV-5.1 activités des espèces gazeuses dans les verres borosilicatés	90
IV-5.2 enthalpies de dimérisation	92
IV-5.3 enthalpies de formation et énergies de dissociation des diborates d'alcalins	94
IV-6 Conclusion	96

CHAPITRE V - LA METHODE DE TRANSPIRATION	98
V-1 Introduction	98
V-2 La méthode de Transpiration	99
V-2.1 principe de mesure de la densité de vapeur	99
V-2.2 dispositif expérimental	101
V-2.3 qualification de l'appareillage	103
V-3 Influence de la composition sur la densité de vapeur des verres borosilicatés	107
V-4 Nature des éléments présents en phase vapeur à 1060 °C	109
V-5 Identification des mécanismes de volatilité à haute température	112
V-5.1 recherche d'une équation simulant la perte de masse en fonction du temps	113
V-5.2 modélisation des processus d'évaporation	119
V-5.3 relation entre la vitesse d'évaporation et la structure des verres borosilicatés	123
V-6 Conclusion	131

**Troisième Partie – LES INTERACTIONS MOLECULAIRES DANS LES VERRES
ET LEUR INFLUENCE SUR LA VOLATILITE**

CHAPITRE VI - MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES	134
VI-1 Introduction	134
VI-2 Eléments de base de la thermodynamique statistique	134
VI-3 Influence de Na ₂ O, Li ₂ O et B ₂ O ₃ sur la pression de vapeur des verres 1 à 6	138
VI-3.1 position du problème	138
VI-3.2 détermination des coefficients d'activité de Na ₂ O, Li ₂ O et B ₂ O ₃	140
VI-3.3 discussion	146
VI-4 Influence du césium sur la volatilité	147
VI-5 Conclusion	151
CONCLUSION GENERALE	152
Références bibliographiques	157
Liste des figures	164
Liste des tableaux	169
Annexes	172

INTRODUCTION GENERALE

Toutes les activités humaines génèrent des déchets. L'utilisation industrielle de la radioactivité à des fins énergétique ou militaire n'échappe pas à cette règle. Elle produit, en faible quantité, des déchets qui ont la particularité d'être radioactifs. En France, trois catégories permettent de les différencier :

- **Les déchets A** contiennent des radioéléments émetteurs de rayonnements β ou γ à période courte en moyenne (inférieure ou égale à 30 ans) et ont une très faible teneur en radioéléments à période longue. Ce sont les déchets communément dénommés déchets de faible et moyenne activité (activité en radioéléments à vie longue ≤ 3.7 MBq/Kg). Ils représentent 85 % du volume total des déchets radioactifs produits annuellement et proviennent essentiellement de l'exploitation des centrales électronucléaires.
- **Les déchets B** contiennent des quantités significatives de radioéléments à période longue (supérieure à 30 ans), généralement des émetteurs de rayonnement α . Ces déchets de faible ou moyenne activité (activité en radioéléments $\alpha > 3.7$ MBq/Kg) proviennent principalement des usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement) et des centres de recherche du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA).
- **Les déchets C** contiennent des radioéléments émetteurs α , β et γ de haute activité et à période longue. Ils sont principalement issus du retraitement des combustibles usés. A titre indicatif, un réacteur à eau pressurisée de 1000 MWe consomme annuellement 25 à 30 tonnes de combustibles et produit plus de 1000 Kg de produits de fission. Le retraitement de ce combustible usé produit une dizaine de mètres cubes de solutions concentrées de produits de fission.

Les déchets de type A sont stockés en surface sur le centre de la Manche (créé en 1969, ayant reçu ses derniers colis en 1994 - capacité 525000 m³) et depuis 1992 sur le centre de l'Aube (capacité 1 000 000 m³) géré par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radiocatifs) pendant le temps nécessaire à la disparition de l'activité. La gestion

des déchets de type B et C pose un véritable problème de société. Dans l'attente d'une solution définitive, indissociable du concept de stockage en couches géologiques profondes, la loi du 30 décembre 1991 prévoit que ces déchets à vie longue fassent l'objet de recherches importantes en vue de réduire leur radiotoxicité et leur durée de vie mais aussi, d'améliorer leur conditionnement.

Pour empêcher la dispersion de matières radioactives dans la biosphère afin de protéger l'homme et son environnement, le Commissariat à l'Energie Atomique a développé, dès les années cinquante, un procédé de vitrification qui consiste *"non pas à enfermer les solutions de produits de fission dans un réceptacle en verre comme on le ferait dans une bouteille, mais à fabriquer une matrice vitreuse dont la structure intime est faite aussi bien d'atomes de silice que d'atomes d'éléments radioactifs"*. La vitrification de ces déchets, de haute activité et à vie longue, est réalisée à l'échelle industrielle depuis 1978 sur le site de Marcoule. Depuis, le procédé a été appliqué dans les usines de la Compagnie Générale des Matières Nucléaires (COGEMA) à La Hague, au sein des ateliers R7 (1989) et T7 (1992), ainsi qu'en Grande-Bretagne à Sellafield (1990). Le verre obtenu représente une réduction de volume de l'ordre d'un facteur cinq par rapport aux solutions à traiter et ses qualités de confinement (résistance à la lixiviation par l'eau, stabilité sous l'effet de l'auto-irradiation...) sont démontrées depuis plus de quarante ans. La vitrification permet ainsi de transformer des déchets inéluctables en "colis" aptes à l'entreposage et au stockage dans de bonnes conditions de sûreté.

L'élaboration à haute température (~ 1100 °C) de ce verre entraîne cependant la vaporisation de certaines espèces radioactives voire corrosives, essentiellement des alcalins, qu'il faut traiter (recyclage des poussières entraînées) comme des déchets supplémentaires pour pallier une éventuelle contamination du procédé. Ce travail a donc été initié pour avoir une meilleure connaissance des mécanismes qui contrôlent et aboutissent à la vaporisation non congruente du verre de référence R7T7 (verre élaboré pour confiner les solutions de haute activité issues du retraitement des combustibles irradiés des réacteurs à eau légère). Il a été réalisé à partir de plusieurs compositions simplifiées de ce verre au sein desquelles on a examiné l'influence de la substitution alcaline sodium-lithium et le rôle joué par l'ajout d'éléments incontournables car présents dans la solution de produits de fission. Il constitue à ce jour la première fondation d'un édifice qui devrait nous permettre de pouvoir intervenir sur ces phénomènes et les réduire.

La première partie de ce mémoire est centrée sur l'étude structurale de ces verres simplifiés. La méthode spectroscopique utilisée est la Résonance Magnétique Nucléaire. Elle permet d'accéder à l'environnement local des principaux éléments de constitution et permet de suivre, de la température ambiante à 1500 °C, l'évolution structurale et la dynamique de ces systèmes vitreux puis fondus.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de volatilité obtenus sur un large domaine de température. Entre 780°C et 830°C, la nature et les pressions partielles des espèces volatiles sont déterminées par Spectrométrie de Masse couplée à des cellules multiples d'effusion de Knudsen. Nous montrons comment cette installation permet, d'une façon directe et précise, de déterminer les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent la vaporisation de ces verres simplifiés en fonction de la substitution alcaline sodium-lithium.

Pour étudier la volatilité de ces mêmes verres ou celle de compositions plus complexes, au voisinage de la température d'élaboration du verre R7T7, un appareillage de Transpiration a été conçu et réalisé. Après la description de ce dispositif expérimental, nous comparons la nature des éléments volatils analysés à 1060 °C à celle des éléments observés par Spectrométrie de Masse et calculons les densités de vapeur des verres étudiés. Nous identifions enfin, en modélisant les cinétiques de vaporisation, le mécanisme qui contrôle la volatilité de ces verres d'intérêt nucléaire et recherchons, à l'aide des informations dynamiques obtenues par RMN haute température, les paramètres microscopiques dont il dépend.

Sur la base d'un modèle d'interactions moléculaires, la troisième et dernière partie de ce mémoire étudie l'influence de ces paramètres sur la volatilité. Elle détermine également la composition pour laquelle la pression de vapeur totale de la matrice de base du verre R7T7 est minimale, entre 780 °C et 830 °C, et révèle les équations qui nous permettront de connaître l'influence du césium (constituant du verre R7T7 le plus volatil) sur la volatilité de verres plus complexes, quelle que soit la température.

Première partie

LES VERRES BOROSILICATES ET LEUR STRUCTURE

CHAPITRE I - LA VITRIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES

I-1 Les solutions de haute activité à vitrifier

Dès l'origine du parc nucléaire français, les combustibles irradiés dans les différentes filières de réacteurs ont été retraités d'abord sur le site de Marcoule puis à La Hague. Le vaste domaine d'application de l'énergie nucléaire (recherche, production électrique, défense) a eu pour conséquence la production de solutions de produits de fission présentant de grandes différences de compositions chimiques. D'une façon générale, les facteurs qui gouvernent cette variété sont les suivants :

- nature du combustible,
- nature de la gaine,
- taux de combustion,
- procédé de retraitement et performances (dégainage, séparation...),
- concentration des effluents de haute activité,
- âge des solutions.

Pour la filière de réacteurs à eau légère (REP), la solution issue du retraitement (voir composition annexe I.A) est constituée :

- d'une solution concentrée de produits de fission et d'actinides contenant la majeure partie de l'activité et provenant exclusivement du retraitement des combustibles d'oxyde d'uranium (UO_2 initialement enrichi en ^{235}U à 3.5 % en masse).
- d'une suspension de fines de dissolution et de cisailage.
- de concentrats d'effluents basiques.
- d'effluents de rinçage basiques et d'acidification.

Le stockage des solutions de produits de fission se fait dans des grandes cuves de 120 m³ en acier inoxydable ; mais un tel stockage ne peut être que provisoire ! C'est la raison pour laquelle la solidification de ces solutions a été envisagée et un procédé de vitrification développé.

I-2 Les anciens procédés de vitrification

Le premier procédé d'élaboration de verres à partir de solutions de produits de fission a été le procédé "Gel". La fabrication des "pastilles" de verre consistait à mettre en suspension dans une solution concentrée de produits de fission, un mélange de fritte de verre (verre déjà formé) et d'argile gélifiante destinée à maintenir le mélange homogène. Ce procédé a été utilisé de 1964 à 1967 à l'échelle prototype de laboratoire.

A partir de 1967, les études du CEA se sont concentrées sur un autre procédé discontinu assurant toutes les opérations dans un même réacteur. Ce procédé, dit de "vitrification en pot", fut mis en œuvre dans l'installation pilote PIVER à Marcoule. L'appareillage consistait en un pot en inconel chauffé par induction. Il était muni d'un dispositif de coulée du verre et associé à un traitement des gaz. Le pot métallique était alimenté avec la solution de produits de fission et le verre primaire (sous forme de boue constituée par le verre broyé en fines particules mises en suspension aqueuse). Durant l'alimentation, le pot était chauffé modérément. On effectuait ensuite la montée en température au cours de laquelle se poursuivait la calcination et s'élaborait le verre. Après trois à quatre heures d'affinage à 1150 °C, le verre était coulé dans un conteneur. Le pot vide était alors prêt pour une autre vitrification. Ce procédé fonctionna jusqu'en 1980 et donna entière satisfaction. Toutefois, sa capacité limitée et son manque de souplesse ont nécessité, pour faire face aux volumes importants de solutions de produits de fission qui allaient résulter du programme électronucléaire, le développement d'un autre procédé capable d'assurer une production industrielle.

I-3 Le procédé actuel de vitrification

C'est un procédé en deux étapes où les opérations distinctes - calcination de la solution et fusion du verre - sont réalisées en continu dans deux appareils différents et sont suivies d'un traitement des gaz (annexe I.B).

Le calcinateur transforme, vers 400 °C environ, la solution à traiter en un solide granuleux. Cette opération nécessite l'ajout de nitrate d'aluminium et de sucre, respectivement pour compenser le nombre important de fondants et réduire le dégagement du ruthénium à l'état de RuO₄ gazeux (le sucre permet également l'expansion du calcinat).

Le four de fusion du verre est un pot métallique chauffé par induction. Lorsque le calcinat produit s'écoule dans ce pot, on ajoute en parallèle un adjuvant de vitrification, qui se présente sous la forme d'une fritte de verre laminée, pour produire le verre de formule choisie. Au fur et à mesure de cette introduction, le verre final s'élabore à une température voisine de 1100 °C et son niveau monte dans le pot. Il est alors coulé à intervalles réguliers (8 à 12 heures) dans un conteneur (deux coulées par conteneur). Après 24 heures de refroidissement, ce conteneur est fermé par un couvercle soudé ; il est ensuite, si besoin est, décontaminé extérieurement avant mise en entreposage.

L'appareillage de traitement des gaz comprend un système de dépoussiérage, dès la sortie du calcinateur, qui permet de recycler dans celui-ci la majeure partie des poussières entraînées. Il comprend également un ensemble de dispositifs assurant l'épuration des gaz. Les gaz ainsi épurés sont rejetés. Les effluents liquides produits sont recyclés avec les produits de fission. Il ne subsiste que des effluents de lavage pouvant être envoyés à la station de traitement des effluents.

Ce procédé a donné lieu à trois réalisations industrielles en milieu radioactif. L'atelier de Vitrification de Marcoule (AVM), l'Atelier de Vitrification de La Hague (AVH) constitué des ateliers R7 et T7 et l'usine de Sellafield en Grande-Bretagne (Windscale Vitrification Plant) constituée de deux lignes du type R7/T7.

I-4 Le verre R7T7

Le verre de référence "SON681817L1C1A2Z1", habituellement désigné sous le terme générique de verre R7T7 (car élaboré dans les ateliers R7 et T7 de la COGEMA), est le matériau retenu dans le procédé mis en œuvre en France pour le confinement des solutions "Eau Légère". Sa composition est donnée dans le tableau I.1 et de façon plus détaillée dans l'annexe I.A.

nature des oxydes	% poids d'oxyde
produits de fission + fines	10.80
actinides	0.89
platinoïdes	1.54
produits de corrosion et d'addition	8.49
ajout de procédé (Al)	1.59
adjuvants de vitrification	76.69

Tableau I. 1 : Composition du verre R7T7 actif

Les adjuvants de vitrification sont apportés par la fritte de verre, dans des proportions qui ont été fixées de manière :

- à répondre au mieux au compromis *durabilité à long terme/faisabilité technologique* ^[1, 2],
- laisser une flexibilité suffisante à l'exploitant.

Pour étudier les propriétés physico-chimiques de ce verre, on simule le plus souvent les éléments radioactifs par des éléments inactifs. Dans la composition du verre R7T7 inactif, utilisé en laboratoire, les actinides à l'exception de l'uranium sont, par exemple, simulés par le thorium. Cependant, compte tenu du nombre important de constituants, il est souvent impossible d'associer un effet à un élément ou à une entité structurale. C'est la raison pour laquelle, ce travail a été réalisé à partir de compositions simplifiées issues de la matrice de base du verre R7T7 :

Oxyde	% du poids du verre R7T7	Nombre de moles d'oxyde pour 100 moles de verre R7T7
SiO ₂	45.12	52.43
Al ₂ O ₃	4.87	3.33
B ₂ O ₃	13.92	13.97
Na ₂ O	9.78	11.02
Li ₂ O	1.97	4.62
Cs ₂ O	1.41	0.35
CaO	4.01	4.99
ZnO	2.48	2.13
SrO	0.33	0.22
BaO	0.6	0.27

Tableau I. 2 : Composition de la matrice de base du verre R7T7

I-5 Les verres étudiés

Pour avoir une meilleure connaissance des mécanismes de volatilité, 13 verres simplifiés, à nombre de composants croissants, ont été élaborés dans les mêmes proportions molaires que celles de la matrice de base du verre R7T7. Pour l'ensemble de ces verres, nous avons remplacé le zinc, en raison de son comportement analogue dans le réseau vitreux, et les alcalino-terreux strontium et baryum par le calcium. Le nombre de moles total des alcalins a été conservé constant.

Les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-CaO}$ (tableau I.3) ont été choisis pour examiner l'influence de la substitution alcaline Na_2O par Li_2O et ceux du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-Cs}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-TeO}_2$ (tableaux I.4, I.5) les effets induits par l'ajout d'éléments (Cs, Mo, Te) présents dans la solution de produits de fission.

Ils ont tous été élaborés dans des creusets en platine, chauffés par effet Joule à l'aide d'un microfour basculant Saint-Gobain (figure I.1). Après trois heures d'affinage à 1200°C (température d'élaboration), chaque verre a été coulé sur plaque métallique (verre trempé naturellement) pour une utilisation en vrac.

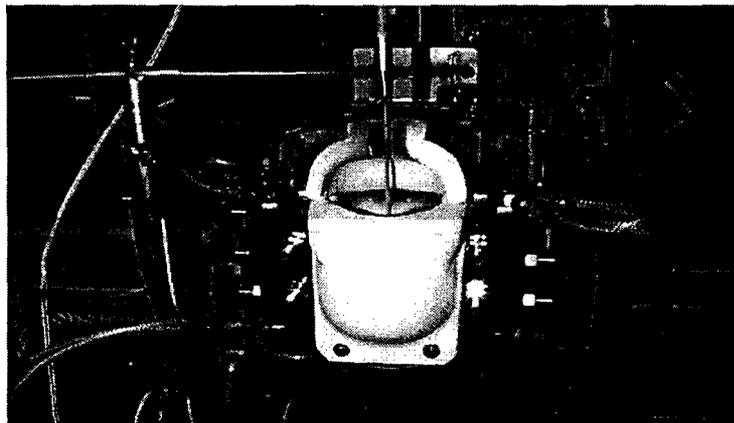


Figure I. 1 : Microfour basculant Saint-Gobain

La composition du verre 13, ainsi élaborée, a été vérifiée par ICP-AES (précision expérimentale : $\sim 5\%$). Les résultats obtenus (tableau I.5, SiO_2 sous estimé) ne montrent pas de perte significative en B, Na, Li, Cs, Mo, Te, éléments connus pour être volatils. De ce fait, nous avons supposé qu'il en était de même pour les autres verres et dans la suite de ce mémoire, uniquement raisonné sur les compositions théoriques.

	Verre 1	Verre 2	Verre 3	Verre 4	Verre 5	Verre 6
SiO ₂	56.18	56.18	56.18	56.18	56.18	56.18
B ₂ O ₃	14.97	14.97	14.97	14.97	14.97	14.97
Al ₂ O ₃	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
Na ₂ O	17.12	15.00	12.07	8.56	5.05	0
Li ₂ O	0	2.12	5.05	8.56	12.07	17.12
CaO	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16

Tableau I. 3 : Compositions théoriques exprimées en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'influence de la substitution Na₂O par Li₂O

	Verre 7	Verre 8	Verre 9	Verre 10	Verre 11	Verre 12
SiO ₂	56.18	56.18	56.18	56.18	56.18	56.18
B ₂ O ₃	14.97	14.97	14.97	14.97	14.97	14.97
Al ₂ O ₃	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
Na ₂ O	16.75	14.68	11.80	8.375	4.95	0
Li ₂ O	0	2.07	4.95	8.375	11.80	16.75
Cs ₂ O	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
CaO	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16

Tableau I. 4 : Compositions théoriques exprimées en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'influence de Cs₂O sur la substitution Na₂O par Li₂O

	Verre 13 composition théorique	Verre 13 composition analysée	Ecart entre analyse et théorie (%)
SiO ₂	55.63	54.08	-3
B ₂ O ₃	14.82	15.44	+4
Al ₂ O ₃	3.54	3.60	+2
Na ₂ O	11.69	12.48	+7
Li ₂ O	4.90	5.07	+3
Cs ₂ O	0.37	0.40	+7
CaO	8.08	7.95	-2
MoO ₃	0.87	0.89	+2
TeO ₂	0.11	0.10	-9

Tableau I. 5 : Compositions exprimées en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'effet du Mo et du Te

CHAPITRE II – ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA STRUCTURE DES VERRES BOROSILICATES

II-1 L'état vitreux

Plusieurs techniques permettent d'obtenir un verre : réactions de précipitation ou coprécipitation, évaporation sous vide, pulvérisation réactive... La plus utilisée, car la plus simple à mettre en œuvre, consiste à refroidir un liquide. Pour empêcher la formation de phases cristallisées au passage de la température du liquidus (T_f), il est nécessaire que la vitesse de trempage soit supérieure à la vitesse de nucléation. L'accroissement continu de la viscosité, lorsque la température diminue, a pour résultat un figeage progressif du liquide. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g (viscosité correspondante : 10^{12} Pa.s), le temps de relaxation nécessaire pour atteindre l'équilibre de configuration (énergie libre minimum), à la suite d'une sollicitation externe, devient très supérieur au temps d'expérience. On considère, alors, que les unités structurales ont une position définitive. Selon Zarzycki ^[3] "la structure d'un verre peut être regardée en première approximation comme celle d'un liquide surfondu figé où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives". Ce passage du liquide au verre s'accompagne de discontinuités des paramètres thermodynamiques de second ordre (chaleur spécifique à pression constante, coefficient de dilatation...). Les verres présentent des propriétés (volume, enthalpie, entropie) d'excès par rapport aux composés cristallins de même composition. L'état vitreux est donc un état métastable de la matière ^[4].

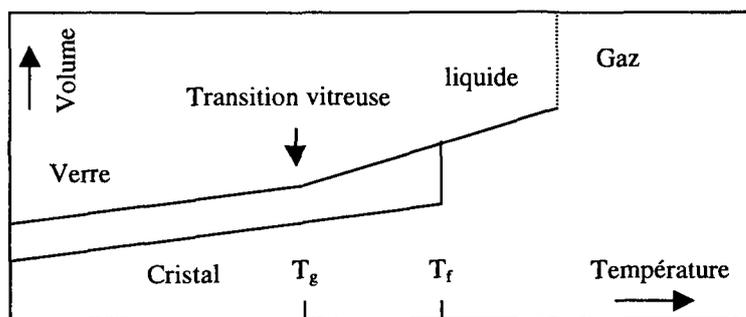
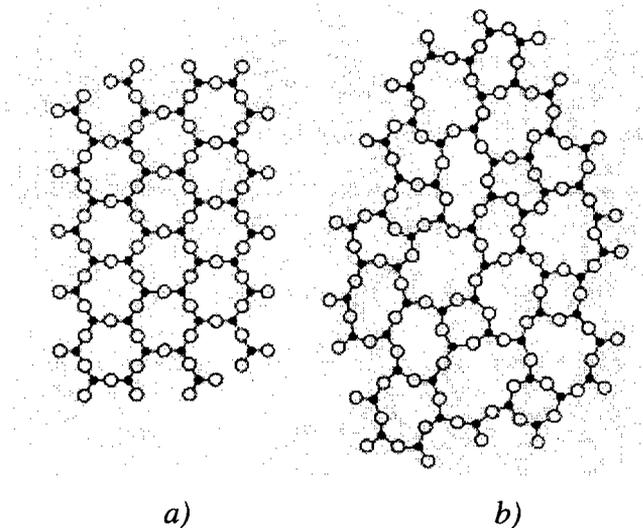


Figure II. 1 : Variation du volume spécifique avec la température

A l'échelle atomique, de nombreux modèles ont été proposés pour décrire la structure des verres d'oxydes mais celui de Zachariasen ^[5] reste le plus communément admis. Il suppose que les forces de liaison et les distances interatomiques d'un verre sont semblables à celles d'un cristal de même composition. Les verres seraient donc formés, comme les cristaux (figure II.2.a), de réseaux tridimensionnels. La différence fondamentale entre ces deux solides réside dans la répartition spatiale de leurs motifs structuraux. Les réseaux vitreux sont caractérisés par l'absence de symétrie et de périodicité (figure II.2.b). Ils ne présentent pas d'ordre à grande distance (au delà de 5 à 10 Å).



*Figure II. 2 : Représentation schématique de la structure a) d'un composé cristallin M_2O_3
b) de la forme vitreuse du même composé, d'après [5]*

En examinant systématiquement les structures formées par différents polyèdres de coordination, Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devait satisfaire aux quatre règles suivantes :

- 1) le nombre d'oxygènes entourant l'atome principal M doit être petit (3 ou 4),
- 2) aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations M,
- 3) les polyèdres construits avec les oxygènes peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes,
- 4) trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies pour les oxydes de formule :

- M_2O_3 , lorsque les oxygènes forment des triangles autour de M. C'est le cas par exemple de B_2O_3 .
- MO_2 et M_2O_5 (SiO_2 , P_2O_5 ...), lorsque les oxygènes forment des tétraèdres autour de M.

Ces oxydes sont appelés "*formateurs de réseau vitreux*". Ils sont susceptibles, à eux seuls, de former un verre.

A l'inverse, ces conditions ne sont pas satisfaites pour les oxydes de formule M_2O ou MO , appelés "*modificateurs de réseau vitreux*". Il s'agit essentiellement des alcalins (Na_2O , Li_2O ...) et des alcalino-terreux (BaO , SrO ...).

II-2 La structure des verres silicatés

Dans les verres de silice pure, chaque oxygène est pontant car il assure la liaison (covalente) entre deux tétraèdres $SiO_{4/2}$ (voir en bas de page * pour la notation utilisée). L'introduction d'un modificateur dans l'enchaînement du réseau, Na_2O par exemple, entraîne la coupure des liaisons $\equiv Si-O-Si \equiv$. Une paire de liaisons ioniques $\equiv Si-O^-$ est formée et les charges négatives des oxygènes non pontants sont compensées par la présence d'une paire de cations Na^+ ; la neutralité électrostatique de l'ensemble est assurée. Ce processus est représenté sur la figure II.3. Il conduit à une structure plus lâche (figure II.4).

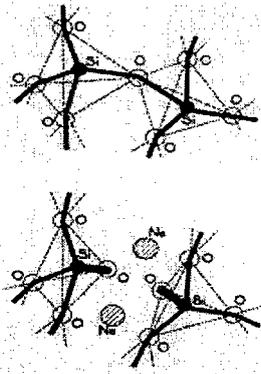


Figure II. 3 : Rupture d'un pont $Si-O-Si$ par Na_2O

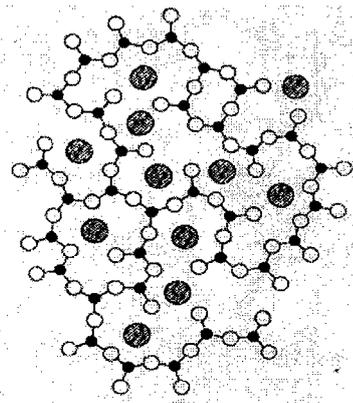
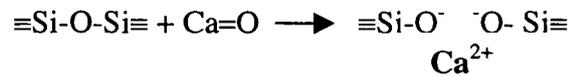


Figure II. 4 : Représentation schématique d'un réseau désordonné

* $XO_n / 2O_m^{m-}$ n : nombre d'oxygènes pontants par site (ces oxygènes sont partagés entre 2 sites d'où $n/2$)
 m : nombre d'oxygènes non pontants

Le même mécanisme apparaît lors de l'introduction d'un oxyde de cation divalent, par exemple CaO. Dans ce cas, un seul cation Ca^{2+} suffit à compenser les deux charges négatives des oxygènes non pontants.



Certains oxydes enfin, peuvent être soit formateurs soit modificateurs de réseau vitreux. Ils portent le nom "*d'oxydes intermédiaires*".

Si ces règles, puis celles développées ultérieurement par Sun ^[6] et Rawson ^[7], ont permis la classification d'un grand nombre d'éléments selon leur aptitude à la vitrification (tableau II.1), elles ne peuvent être utilisées de nos jours pour décrire l'ordre à courte distance dans les verres. La mise en évidence de silicium en coordinence 5 ^[8, 9, 10, 11] et 6 ^[12, 13], par exemple, ont en effet rendu cette classification quelque peu obsolète. C'est la raison pour laquelle, il nous a fallu définir au sein des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire, l'environnement local de chaque élément de constitution avant d'étudier à haute température les modifications structurales et la dynamique de ces systèmes vitreux.

II-3 La structure des verres borosilicatés

Dans les borosilicates de sodium, les fractions de bore en coordinence 3 et 4 sont fonction des rapports molaires $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ ^[14,15,16]. Pour expliquer cette dépendance, Dell et al ^[17] ont proposé les quatre hypothèses suivantes :

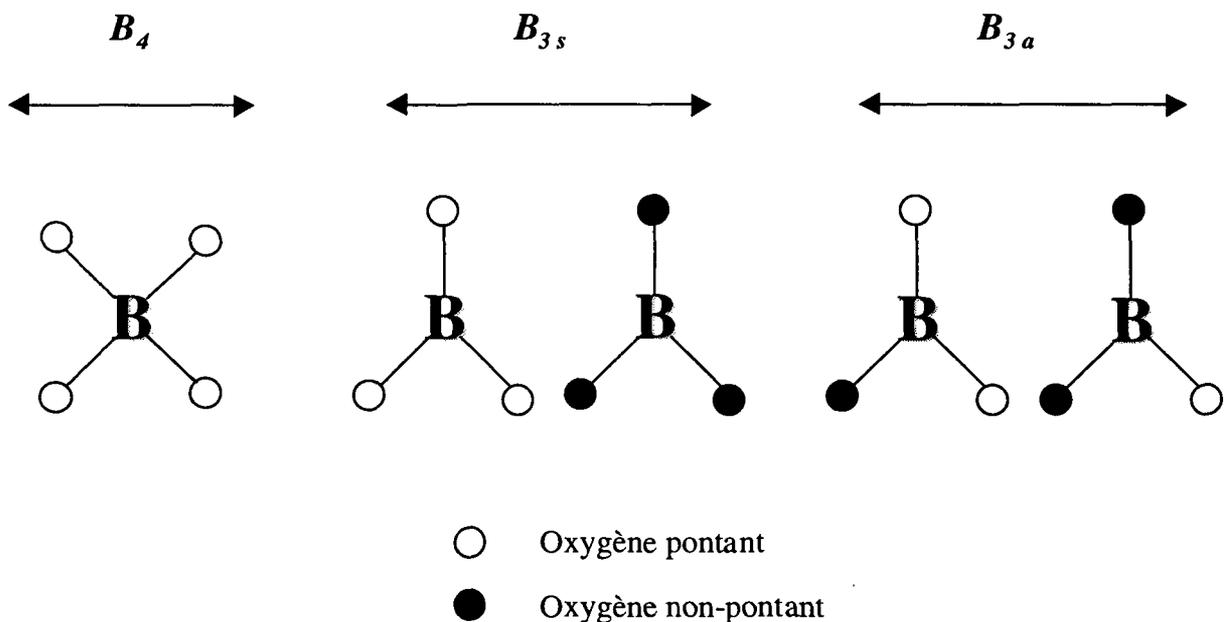
- 1) Quand R est inférieur à 0.5, les atomes de bore se placent soit sur des sites symétriques de coordinence III soit sur des sites de coordinence IV. Plusieurs expériences réalisées par spectroscopie Raman ^[18] ont, en effet, montré l'existence dans ces verres de groupements boroxol, tétraborate ou diborate ($\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$, quand R est égal à 0.5). Chaque cation Na^+ compense la charge d'un tétraèdre $\text{BO}_{4/2}^-$ et aucun oxygène non-pontant n'est présent sur les tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$. Dans ce domaine de composition, les borosilicates de sodium sont constitués de deux réseaux distincts : un réseau silicaté et un réseau boraté semblable à celui qui caractérise la structure des borates d'alcalins ^[19, 20, 21, 22].

<i>Elément</i>	<i>Valence</i>	<i>Coordinnence</i>	<i>Force de liaison kCal / mol</i>	<i>Electronégativité</i>
Formateurs				
B	3	3	119	2
Si	4	4	106	1.8
Ge	4	4	108	1.8
Al	3	4	101-79	
B	3	4	89	
P	5	4	88-111	2.1
V	5	4	90-112	
As	5	4	70-87	2
Sb	5	4	68-85	1.8
Zr	4	6	81	
Intermédiaires				
Ti	4	6	73	1.6
Zn	2	2	72	
Pb	2	2	73	
Al	3	6	53-67	1.5
Th	4	8	64	
Be	2	4	63	1.5
Zr	4	8	61	1.6
Cd	2	2	60	
Modificateurs				
Sc	3	6	60	
La	3	7	58	
Y	3	8	50	
Ga	3	6	45	
In	3	6	43	
Th	4	12	43	
Pb	4	6	39	
Mg	2	6	37	1.2
Li	1	4	36	1
Pb	2	4	36	
Zn	2	4	36	
Ba	2	8	33	0.9
Ca	2	8	32	1
Sr	2	8	32	1
Cd	2	4	30	
Na	1	6	20	0.9
Cd	2	6	20	
K	1	9	13	0.8
Rb	1	10	12	0.8
Hg	2	6	11	
Cs	1	12	10	0.7

Tableau II. 1: Classification de quelques éléments selon leur aptitude à la vitrification, d'après [6]

La fraction de bore en coordinence III (N_{3s}), contenant 0 ($\text{BO}_{3/2}$) ou 3 (BO_3^{3-}) oxygènes non-pontants, est égale à $1-R$ et la fraction (N_4) de bore en coordinence IV ($\text{BO}_{4/2}^-$) est égale à R .

- 2) Entre 0.5 et $0.5+K/16$ (R_{\max}), les groupements diborate sont détruits par les molécules de Na_2O en excès ($[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{exc}}=R-0.5$). Les tétraèdres de bore s'intègrent au réseau silicaté et l'ensemble conduit à la formation d'une entité structurale identique à celle mise en évidence par Appleman et Clark ^[23] dans la reedmergnerite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Les fractions de bore en coordinence III et IV conservent les mêmes valeurs respectivement $1-R$ et R .
- 3) En augmentant à nouveau la quantité d'oxyde de sodium ($R_{\max} < R < 0.5+K/4$ (R_{D1})), la reedmergnerite se sature progressivement en oxygènes non-pontants ($N_4=0.5+K/16=R_{\max}$, $N_3=1-R_{\max}$).
- 4) Entre $0.5+K/4$ (limite de saturation de la reedmergnerite) et $2+K$, le modèle de Dell et al propose enfin la formation de groupements pyroborate ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) et la formation de deux oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de silicium. Les proportions de bore en coordinence III (N_{3s}) et IV (N_4) tendent vers 0 ; celle de bore en coordinence III asymétrique (1 ($\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$) ou 2 ($\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}$) oxygènes non-pontants) vers 1 ($N_{3a}=1-N_{3s}-N_4$).



Afin de vérifier ces hypothèses, Bunker et al ^[24] ont étudié plusieurs verres, issus du même système $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, par Résonance Magnétique Nucléaire de ^{11}B , ^{29}Si , ^{17}O , ^{23}Na et par spectroscopie Raman. Outre la présence de deux réseaux distincts pour des compositions riches en bore et la formation de reedmergnerite quand R est supérieur à 0.5, leurs résultats révèlent :

- l'existence d'oxygènes non-pontants sur la première sphère de coordinence des atomes de silicium, quand R est inférieur à 0.5,
- la formation de damburite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), quand R est compris entre 0.5 et $0.5 + \text{K}/16$,
- l'absence d'oxygène non-pontant dans la reedmergnerite.

En conséquence, l'enchaînement des réactions chimiques proposé par Dell et al n'est pas, dans la réalité, aussi parfaitement dissocié. Les borosilicates de sodium sont constitués de plusieurs entités, dont la nature et les proportions varient avec la composition.

L'ajout d'un oxyde intermédiaire modifie très nettement ces résultats. El-Damrawi ^[25] et Loshagin ^[26] (RMN ^{11}B , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na) ont, en effet, montré que l'oxyde d'aluminium s'associait de façon préférentielle à Na_2O pour former des tétraèdres $\text{AlO}_{4/2}^-$. De ce fait, le nombre d'oxygènes non-pontants diminue, la formation de liaisons Al-O-Si permet au réseau de se reconstruire et la fraction de bore en coordinence IV augmente quand le pourcentage molaire d' Al_2O_3 diminue. Quand le rapport $\frac{[\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ est inférieur à 1, El-Damrawi et al constatent également la formation d'oxygènes non-pontants sur les tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$. Ce résultat montre que les cations modificateurs se répartissent sur les deux réseaux quand R est inférieur à 0.5. Il confirme les observations faites par Bunker et al dans les borosilicates de sodium et, celles faites par Martin et al ^[27, 28] (RMN ^{29}Si) dans les borosilicates de lithium et de potassium. Lorsque le rapport $\frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{Na}_2\text{O}]}$ est supérieur à 1, leurs résultats révèlent enfin la formation de triclusters (3 tétraèdres AlO_4 partageant 1 oxygène).

CHAPITRE III - CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES VERRES BOROSILICATES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Par rapport aux compositions étudiées par El-Damrawi et Loshagin, la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère" contient un modificateur de réseaux en sus : CaO. Il est donc nécessaire d'étudier la structure et la dynamique de ce nouveau système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-CaO}$ ($M=\text{Na, Li, Cs}$), sur un large domaine de température, pour avoir une meilleure connaissance des mécanismes qui contrôlent sa volatilité. Plus connue pour son utilisation dans l'étude des liquides, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est, depuis peu, une technique spectroscopique qui permet de connaître l'organisation en phase solide des atomes, des molécules ou des groupements chimiques. Grâce aux formidables progrès technologiques et méthodologiques réalisés ces vingt dernières années, la RMN du solide peut également être utilisée pour des mesures quantitatives. Elle constitue, ainsi, un outil très efficace pour déterminer la structure de la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère", et les aspects dynamiques impliqués dans son comportement à haute température.

III-1 La Résonance Magnétique Nucléaire

III-1.1 principes de base

Tout noyau atomique est caractérisé par un certain nombre de grandeurs intrinsèques, dont le nombre quantique de spin I , auquel on associe le moment cinétique \vec{I} . Ce paramètre vectoriel correspond dans la théorie classique au moment cinétique \vec{J} qui caractérise la rotation d'un noyau sur lui-même. Sa norme ($\sqrt{I(I+1)}$) dépend du noyau considéré mais est toujours un multiple positif de $1/2$. Seuls les noyaux qui possèdent un nombre de masse impair, ou un nombre de masse pair et une charge impaire, ont un spin non nul. Il existe alors, pour ces noyaux, un moment magnétique dipolaire $\vec{\mu}$ colinéaire à \vec{I} tel que : $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ (III. 1)

où \hbar est la constante de planck (h) divisée par 2π et γ le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau.

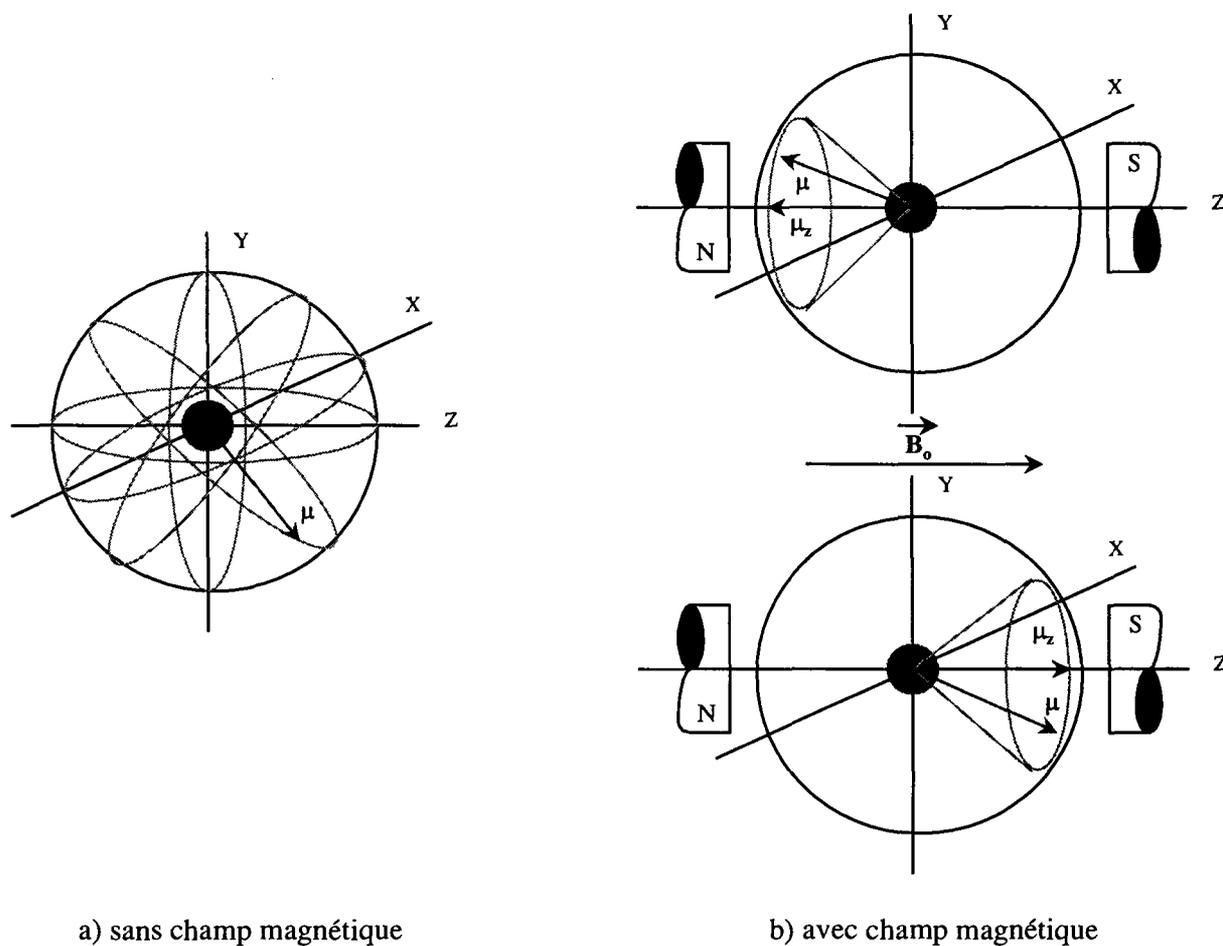


Figure III. 1 : Orientation du moment magnétique dipolaire μ

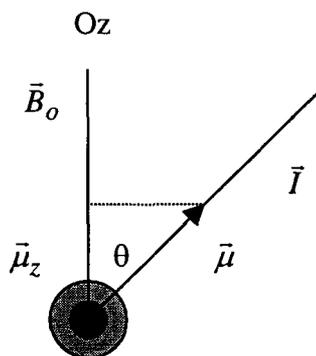


Figure III. 2 : Projection du moment magnétique dipolaire sur l'axe Oz

En l'absence de champ magnétique extérieur au noyau, $\vec{\mu}$ n'a pas d'orientation préférentielle au cours du temps (figure III.1.a). Tous les niveaux d'énergie sont dégénérés et l'énergie totale du noyau se résume à son énergie cinétique.

Sous l'action d'un champ magnétique statique \vec{B}_o , faisant un angle θ avec le vecteur $\vec{\mu}$ (figure III.2), il apparaît un couple entre \vec{B}_o et $\vec{\mu}$ qui modifie l'énergie potentielle E du noyau. Si $\vec{\mu}_z$ est la projection de $\vec{\mu}$ sur l'axe Oz, on a :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o \quad \text{soit} \quad E = -\mu \cos(\theta) B_o \quad \text{ou encore} \quad E = -\mu_z B_o \quad (\text{III. 2})$$

En combinant la relation III.1 avec III.2, on aboutit à l'expression de E suivante :

$$E = -\gamma \hbar m B_o \quad (\text{III. 3})$$

où m désigne les valeurs permises de la projection du vecteur \vec{I} sur Oz. Ces dernières sont données par les termes de la suite $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. Il en résulte que, dans le champ magnétique \vec{B}_o , l'énergie potentielle E d'un noyau ne peut prendre que $2I+1$ valeurs. Il se crée alors, $2I+1$ niveaux d'énergie ($2I$ transitions $m-1 \leftrightarrow m$) séparés de $\Delta E = \gamma \hbar B_o = \hbar w_o = h \nu_o$: c'est l'effet Zeeman.

Le couple électromagnétique entre \vec{B}_o et $\vec{\mu}$ étant défini par :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_o \quad \text{où} \quad \vec{B}_o = B_o \vec{k} \quad (\text{l'axe Oz est choisit dirigé dans le sens de } \vec{B}_o) \quad (\text{III. 4})$$

le terme w_o correspond à la vitesse angulaire à laquelle le moment magnétique balaie la surface d'un cône de révolution dont l'axe est aligné avec \vec{B}_o (figure III.1.b) et la fréquence $\nu_o = w_o / 2\pi$, appelée fréquence de précession de Larmor, permet l'échange entre deux niveaux d'énergie voisins, sur lesquels les spins se répartissent selon la loi statistique de Boltzman définie par :

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \quad (\text{III. 5})$$

N_i : nombre de spins situés sur le niveau d'énergie i

K : constante de Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

Les noyaux situés dans l'état d'énergie $E_j=E_i+\Delta E$ étant moins nombreux que ceux situés dans l'état d'énergie E_i (figure III.3), légèrement plus stable, il apparaît ainsi une aimantation \vec{M}_0 (somme vectorielle de tous les moments magnétiques $\vec{\mu}$, déphasés les uns par rapport aux autres), parallèle à \vec{B}_0 , qui croît avec la valeur du champ fourni par l'aimant de l'appareil.

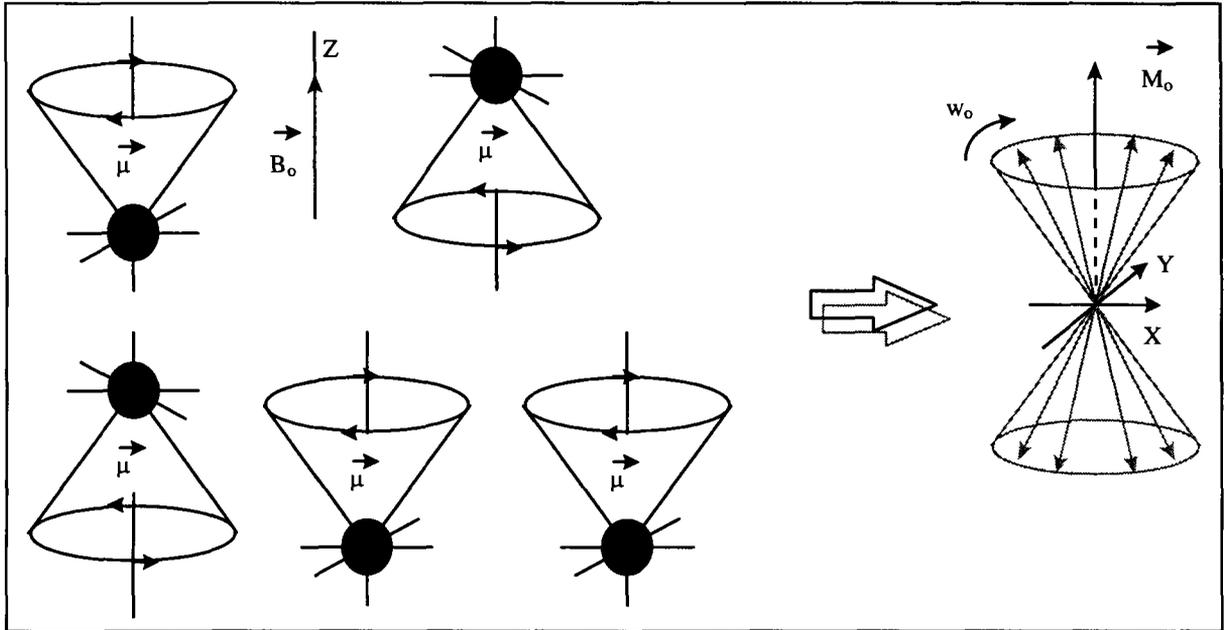


Figure III. 3 : Aimantation \vec{M}_0 (somme vectorielle de tous les moments magnétiques)

Lorsqu'on applique, selon la direction perpendiculaire à \vec{B}_0 , un champ radiofréquence \vec{B}_1 animée d'une vitesse angulaire ω ($\vec{B}_1 = B_1 \cos(\omega t)\vec{i} + B_1 \sin(\omega t)\vec{j}$), l'équation III.4 devient (en considérant l'ensemble des moments magnétiques de l'échantillon) :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) \quad \text{avec} \quad \vec{M} = N\gamma\hbar\vec{I} \quad (\text{III. 6})$$

Pour simplifier la résolution de cette équation, on se place dans le référentiel tournant autour de l'axe Oz (figure III.4) à la vitesse de rotation ω .

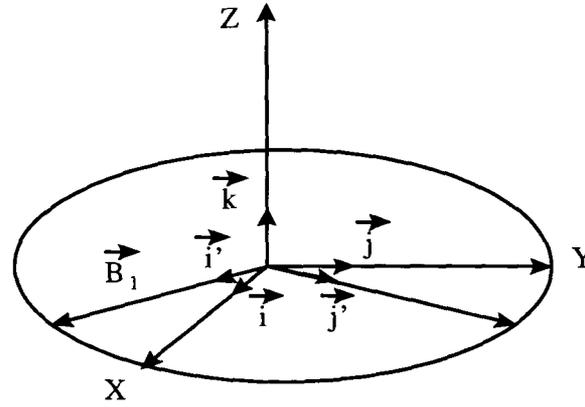


Figure III. 4 : Référentiel tournant

Dans ce référentiel, la dérivée de \vec{M} par rapport au temps s'écrit (théorème de la composition des vitesses) :

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} = \frac{d\vec{M}(t)}{dt} - w\vec{k} \wedge \vec{M}(t) \quad (\text{III. 7})$$

Il vient alors :

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} = \gamma \left(\vec{M} \wedge \left(B_0 - \frac{w}{\gamma} \right) \vec{k} + \vec{M} \wedge B_1 \vec{i}' \right) \quad (\text{III. 8})$$

et :

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} = \gamma \vec{M}(t) \wedge \vec{B}_{eff} \quad \text{en posant} \quad \vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{w}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i}' \quad (\text{III. 9})$$

Les vecteurs $\vec{\mu}$ se rassemblent et se mettent à tourner en phase autour du champ \vec{B}_{eff} statique dans le référentiel tournant. De ce fait, l'aimantation quitte sa position d'équilibre et bascule d'un angle α , dont on maîtrise la valeur ($\alpha = \gamma B_1 \tau_p = w \tau_p$, τ_p : durée de l'impulsion $\cong 0.50 \mu s$), par rapport à \vec{B}_0 (figure III.5.b). Elle acquiert une composante \vec{M}_{xy} dans le plan horizontal, maximale quand $\alpha = \pi/2$, et conserve une composante \vec{M}_z variable (sauf si $\alpha = \pi/2$). Lorsque l'irradiation cesse, l'équation III.9 devient :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \left(B_0 - \frac{w}{\gamma} \right) \vec{k} \quad (\text{III. 10})$$

mais l'aimantation ne revient pas à sa position initiale. Elle effectue un mouvement perpétuel. Pour enregistrer un *signal RMN* c'est à dire le *retour à l'équilibre thermodynamique des spins* (reconstruction progressive de \vec{M} suivant l'axe Oz, figure III.5.c), il est nécessaire d'introduire des termes de relaxation dans l'équation III.10 :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \begin{cases} \gamma \left(B_o - \frac{w}{\gamma} \right) M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ -\gamma \left(B_o - \frac{w}{\gamma} \right) M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ -\frac{(M_o - M_z)}{T_1} \end{cases} \quad \text{Equations de Bloch} \quad (III. 11)$$

T_1 désigne le temps de relaxation longitudinale, T_2 le temps de relaxation transversale et M_o la valeur initiale de l'aimantation suivant l'axe Oz avant l'irradiation. Les significations exactes de ces deux temps de relaxation seront exposées plus loin (chapitre V).

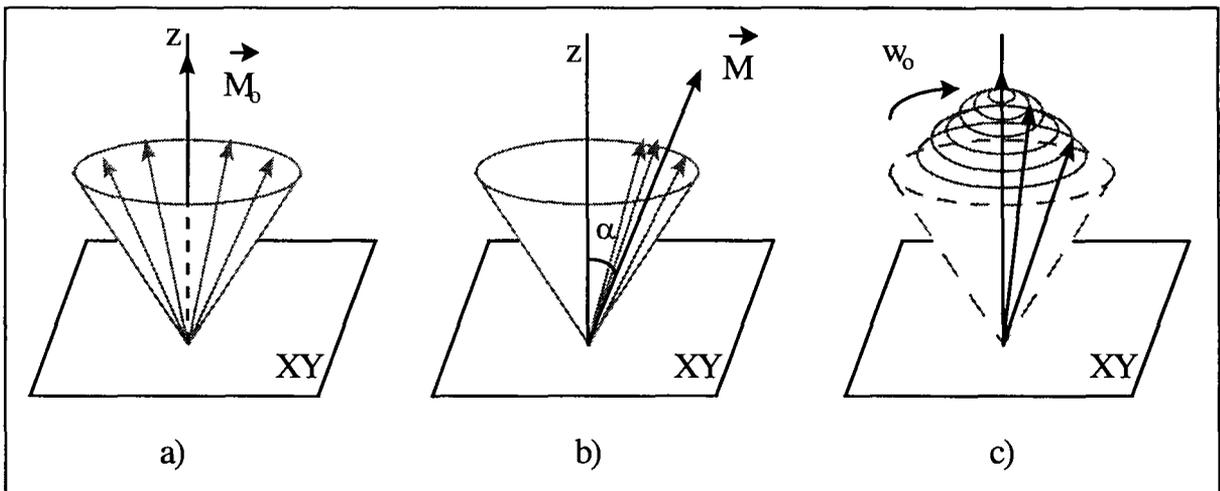


Figure III. 5 : Effet d'une impulsion radiofréquence sur l'aimantation

Dans la pratique, tous les moments magnétiques n'ont pas forcément la même fréquence de précession. Cela dépend de l'environnement des noyaux (action des champs magnétiques locaux, voir § III-1.2). L'aimantation se dissocie alors en plusieurs vecteurs dont chacun précesse autour de la direction du champ avec sa propre fréquence. Pendant le retour à l'équilibre, qui peut durer plusieurs secondes, l'appareil enregistre un signal complexe dû à la combinaison des différentes fréquences de précession : c'est la FID (*Free*

Induction Decay ou "signal de précession libre"). Son intensité décroît de manière exponentielle et sa transformée de Fourier (passage d'un signal temporel à un signal fréquentiel) donne le spectre classique RMN (figure III.6). **Les positions en fréquence des raies qui composent ce spectre traduisent les interactions présentes. Elles caractérisent l'environnement moyen d'un noyau dans l'échantillon.**

Les principaux paramètres qu'il convient de définir, pour mener une expérience RMN, sont le temps d'impulsion, le temps de recyclage et la largeur spectrale. Après une impulsion radiofréquence dont la durée (t_p) détermine "l'angle de pulse" α ($\alpha = \omega t_p = \gamma B_1 t_p$), un temps mort de quelques microsecondes est nécessaire avant l'acquisition du signal (par la bobine radiofréquence dont l'axe est situé dans le plan (XY)) pour supprimer la traînée de l'impulsion et permettre le basculement du mode d'émission au mode de réception. Pour obtenir un bon rapport signal/bruit ($\sim \sqrt{n}$; n : nombre de mesures effectuées), on accumule plusieurs FID. Le temps de recyclage est le temps qui sépare la fin d'une acquisition (temps d'acquisition = ACQ = TD \times DW, TD nombre de points acquis dans le domaine temporel) d'une nouvelle impulsion. Il doit correspondre au moins à cinq fois le temps de relaxation T_1 pour permettre à 99 % de l'aimantation initiale de se reconstruire suivant l'axe Oz. La largeur spectrale se déduit du temps DW, séparant l'acquisition de deux points, par la relation : $SW = 1/DW$.

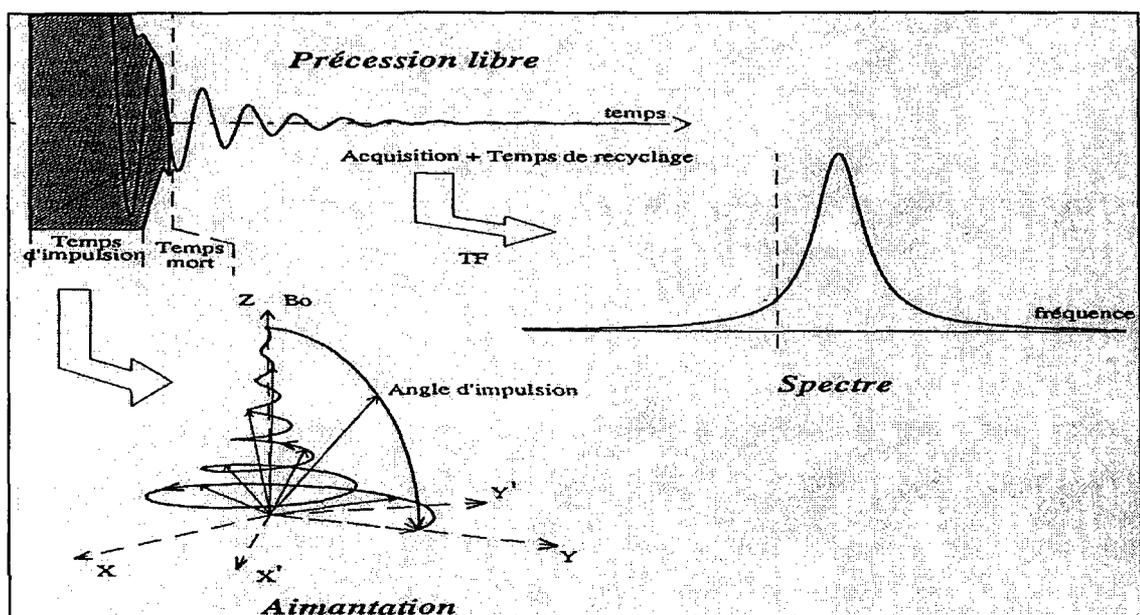


Figure III. 6 : "Free Induction Decay" et spectre RMN

III-1.2 principales interactions en RMN du solide

Dans la matière condensée, il existe plusieurs types d'interactions noyau-environnement qui sont à même de modifier la condition de résonance ($\nu_o = \frac{\gamma}{2\pi} B_o$) induite par l'effet Zeeman. Dans le cas des verres d'intérêt nucléaire que nous avons étudiés, deux seulement (celles de plus forte intensité) ont été prises en compte. Il s'agit de l'interaction de déplacement chimique et de l'interaction quadripolaire. L'hamiltonien (H), qui décrit le système de spin, peut alors s'écrire sous la forme :

$$H = H_z + H_{CS} + H_Q \quad (III. 12)$$

où H_z correspond à l'hamiltonien de l'interaction Zeeman. H_{CS} et H_Q sont respectivement ceux correspondant aux interactions de déplacement chimique et quadripolaire.

Interaction de déplacement chimique

Elle est due à l'effet d'écran des électrons qui entourent le noyau considéré. Ces électrons créent un champ local qui s'oppose à B_o . Le champ effectif (B_{eff}) que perçoit le noyau est donc différent du champ appliqué :

$$B_{eff} = B_o(1 - [\sigma]) \quad (III. 13)$$

$[\sigma]$ désigne la constante d'écran ("*chemical shift*") et s'exprime sous la forme d'un tenseur de rang deux représenté par une matrice 3x3.

Pour un spin 1/2 (^{29}Si , par exemple), la relation de Larmor devient :

$$\nu = \frac{\gamma B_o}{2\pi} (1 - [\sigma]) \quad (III. 14)$$

Toute variation de σ se répercute sur la fréquence de résonance (figure III.7). Pour repérer cette variation, indépendamment du champ magnétique principal B_o , on utilise une échelle dite de déplacement chimique, d'origine arbitraire prise par rapport au déplacement chimique d'un produit étalon. Elle s'exprime en ppm (partie par million) et se définit par :

$$\delta(\text{ppm}) = \left[\frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \right] * 10^6 \quad (\text{III. 15})$$

La forme du nuage électronique étant directement liée à l'environnement du noyau, la valeur de δ ainsi obtenue permet de déterminer la nature des voisins (premiers et seconds voisins), la coordinence du site et voire même sa symétrie.

L'anisotropie de déplacement chimique, liée aux différentes orientations des cristallites composant la poudre par rapport à l'orientation du champ principal, va induire un élargissement de la raie spectrale. Cet élargissement peut être moyenné par une rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique (technique décrite plus loin). Dans ces conditions, la raie de résonance sera réduite à une composante fine dont le barycentre sera situé à une valeur de δ appelée déplacement chimique isotrope, ou δ_{iso} , et caractéristique de l'environnement chimique du noyau.

Dans les liquides, les molécules sont animées de mouvements rapides. Le déplacement chimique est donc toujours le déplacement isotrope.

Interaction quadripolaire

Tous les noyaux dont le nombre de spin est strictement supérieur à 1/2 (ex : ^{11}B (3/2), ^{23}Na (3/2), ^7Li (3/2), ^{27}Al (5/2), ^{133}Cs (7/2)) possèdent un moment électrique quadripolaire qui peut interagir avec des gradients de champ électrique à l'emplacement du noyau. De tels gradients peuvent provenir soit de la distribution des électrons de liaison autour du noyau, soit des charges présentes sur d'autres ions ou atomes. L'interaction quadripolaire constitue donc un moyen de détection sensible des modes de liaison et de l'environnement atomique. Son amplitude est proportionnelle à la constante de couplage C_Q , ou à la fréquence quadripolaire ν_Q :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad (\text{III. 16})$$

où Q désigne le moment quadripolaire du noyau considéré. On définit également cette interaction par un paramètre d'asymétrie η_Q . Celui-ci est compris entre 0 et 1 et mesure la

déviations du champ électrique par rapport à une symétrie cylindrique. Dans le cas d'une poudre, cette interaction affecte la forme des raies et modifie leur position. Pour un spin $3/2$, par exemple, les niveaux d'énergie Zeeman sont déplacés de la façon suivante :

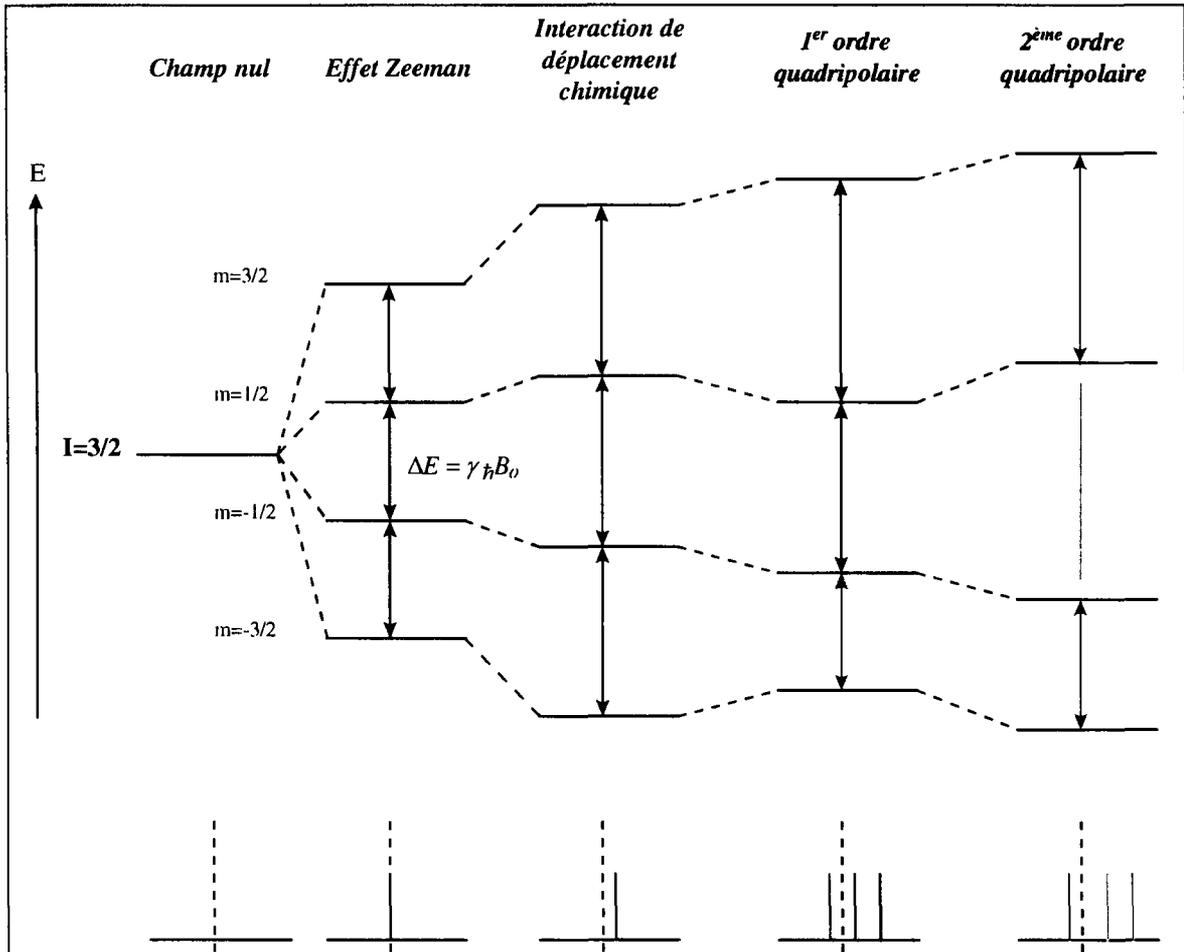


Figure III. 7 : Effets des interactions de déplacement chimique et quadripolaires

L'hamiltonien quadripolaire se développant jusqu'au second ordre, il est possible d'exprimer la position de résonance de la transition ($m-1 \leftrightarrow m$) par l'égalité suivante :

$$\nu_{m-1,m} = \nu_{iso} + \nu_Q^{(1)} + \nu_Q^{(2)} \quad (III.17)$$

où $\nu_Q^{(1)}$ désigne la contribution de premier ordre, $\nu_Q^{(2)}$ celle du second ordre et ν_{iso} la fréquence isotrope (δ_{iso} en ppm).

La contribution du premier ordre quadripolaire (équation III.18) est nulle sur la transition centrale ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$, $1-2m=0$). Elle est indépendante du champ statique B_0 et peut être moyennée par la rotation à l'angle magique. Pour une cristallite d'orientation (alpha, bêta) dans le champ principal, elle est définie par :

$$v_Q^{(1)} = \frac{(1-2m)v_Q}{4[(3\cos^2\beta - 1) + (\eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha)]} \quad (III. 18)$$

Celle du second ordre (équation III.19) affecte toutes les transitions (déplacement et forme spécifique). Elle n'est que réduite par la rotation à l'angle magique.

$$v_Q^{(2)} = v_{CG}^{(2)} + \frac{v_Q^2}{v_o} [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] f(\alpha, \beta, \eta_Q) \quad (III. 19)$$

$$v_{CG}^{(2)} = \frac{-v_Q^2}{30v_o} [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right) \quad (III. 20)$$

$v_{CG}^{(2)}$ correspond au déplacement de second ordre du centre de gravité. L'équation III.20 permet de calculer le paramètre réduit $v_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$ et δ_{iso} à partir des positions du centre de gravité des transitions observables. La contribution du second ordre est inversement proportionnelle à la valeur du champ (contrairement à l'interaction de déplacement chimique). Il est donc possible de réduire son effet en travaillant à champ élevé.

En présence d'un tel champ, l'interaction Zeeman est l'interaction la plus importante en RMN du solide. Les interactions citées précédemment sont alors traitées comme des perturbations de l'effet Zeeman. Leur hamiltonien se compose d'une partie statique et d'une partie fluctuante :

$$H_{pert}(t) = H_{pert} + h(t) \quad (III. 21)$$

où H_{pert} est indépendant du temps

La partie statique permet de rendre compte des spectres observés. Pour une poudre, elle dépend de toutes les orientations possibles des cristallites par rapport au champ principal. Le spectre aura donc une forme caractéristique de l'interaction. On parle alors d'un élargissement inhomogène caractéristique de l'environnement du noyau observé.

La partie fluctuante explique le phénomène de relaxation entrevu au paragraphe III-1.1. Elle est caractéristique d'un phénomène dynamique et induit un élargissement de raie dit homogène pour chacune des cristallites.

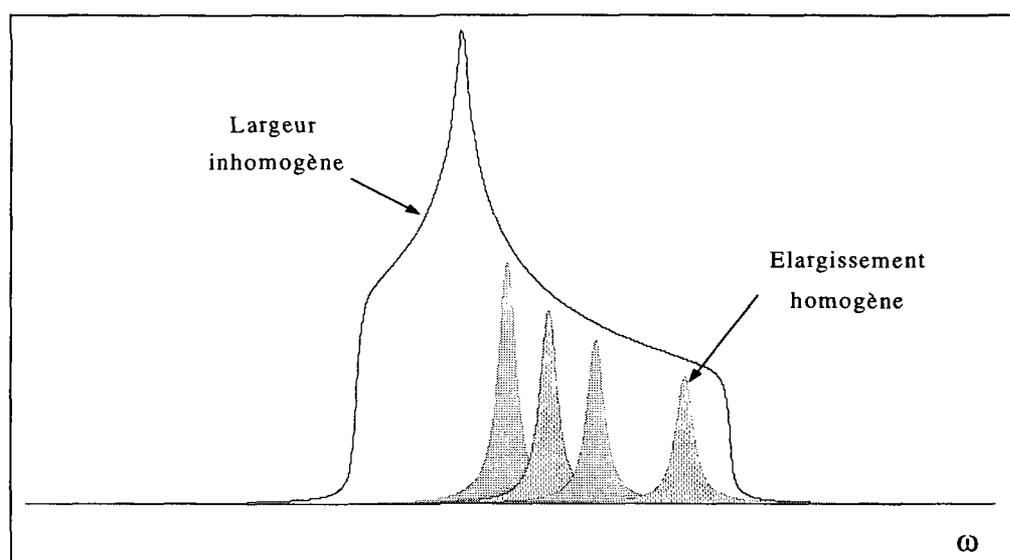


Figure III. 8 : Signature RMN d'une poudre

La partie fluctuante étant nulle en moyenne, seul l'élargissement inhomogène rend difficile la résolution des spectres obtenus notamment lorsqu'il y a recouvrement de plusieurs sites structuraux.

Pour pallier cette difficulté et rendre interprétables les spectres solides, on utilise une technique qui moyenne à zéro ou réduit ces perturbations de l'effet Zeeman : c'est la rotation à l'angle magique ^[29, 30].

III-1.3 RMN haute-résolution solide

III-1.3.1 technique MAS ("Magic Angle Spinning") ou rotation à l'angle magique

Dans le cas d'une rotation rapide de l'échantillon (vitesse de rotation w_r), l'hamiltonien d'une interaction donnée, tronquée au premier ordre, se met sous la forme ^[31] :

$$H^{(1)} = C\rho\tau_{oo} + \sqrt{3/2}C\delta\tau_{oo} \left[(1/2)(3\cos^2\theta - 1) \right] \\ \left[(1/2)(3\cos^2\beta - 1) + (\eta/2)\sin^2\beta\cos 2\gamma \right] + \sqrt{3/2}C\delta\tau_{20}\xi(t) \quad (III. 22)$$

$$\xi(t) = C_1 \cos w_r t + S_1 \sin w_r t + C_2 \cos 2w_r t + S_2 \sin 2w_r t$$

Sans rentrer dans les détails de cette équation, on constate que le second terme s'annule pour une valeur de θ égale à $54^\circ 74'$. La technique MAS consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné, de cet "angle magique", par rapport au champ principal. Elle permet, ainsi, de moyenniser les interactions de déplacement chimique et quadripolaires (de premier ordre). Les fortes interactions quadripolaires (de second ordre) sont uniquement réduites. Si la fréquence de rotation est grande devant l'amplitude de ces interactions, le terme $C\rho\tau_{oo}$ donne lieu à une raie isotrope (ν_{iso}), indépendante de la vitesse de rotation. Si la fréquence de rotation est faible ou du même ordre de grandeur que ces interactions, le terme $\sqrt{3/2}C\delta\tau_{20}\xi(t)$ donne lieu, en plus, à des raies satellites ou bandes de rotation qui soulignent l'enveloppe du spectre statique. Leur position ($\nu_{iso} \pm n\nu_r$, n un entier) et leur intensité dépendent de la vitesse de rotation. Pour une vitesse infinie, on obtient un spectre isotrope. Les figures III.9 et III.10 donnent deux exemples de gain de résolution, obtenus par cette technique, respectivement pour des noyaux de spin 1/2 et quadripolaires.

III-1.3.2 acquisition du signal spécifique aux noyaux quadripolaires

Sous l'impulsion d'un champ radiofréquence, l'aimantation bascule d'un angle α par rapport au champ principal statique B_0 (voir p.25). En règle générale, un angle de $\pi/2$ fournit un signal maximum (l'axe de la bobine de détection est situé dans le plan perpendiculaire à B_0). Pour les noyaux de spin supérieur à 1/2, l'interaction quadripolaire modifie ce résultat.

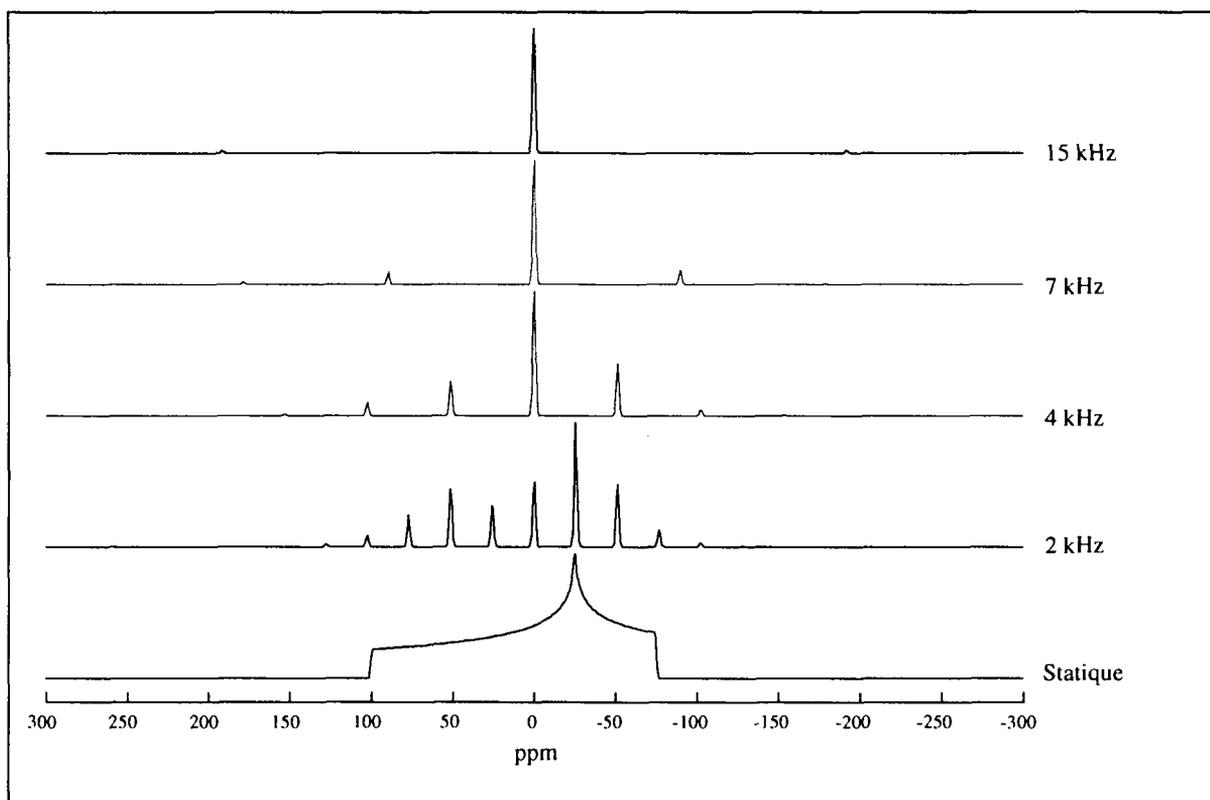


Figure III. 9 : Effet de la rotation à l'angle magique, pour un spin 1/2

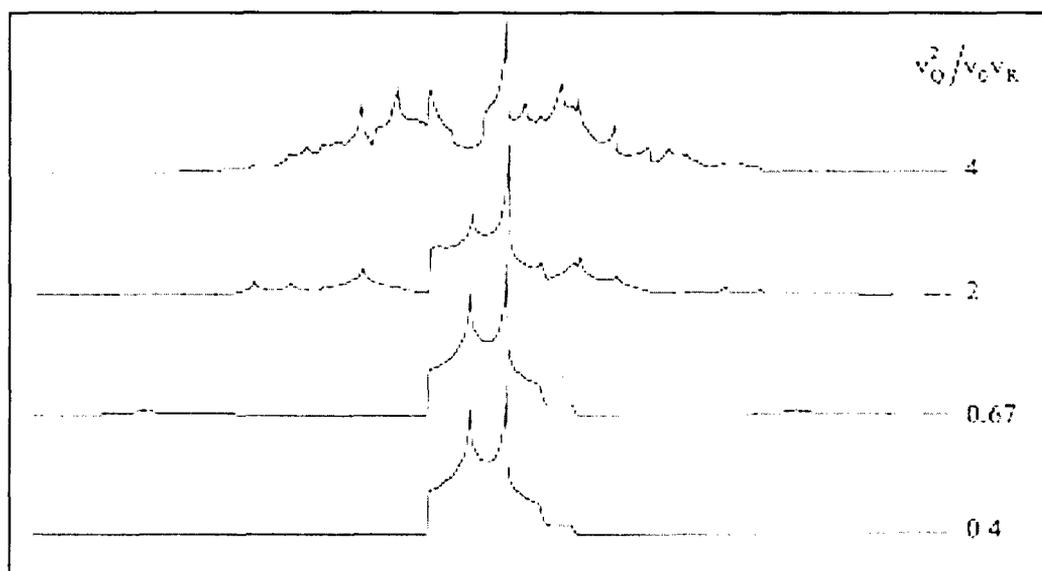


Figure III. 10 : Effet de la rotation à l'angle magique (ν_r), en présence d'une interaction quadripolaire ($\eta_Q=0.5$, $I=5/2$)

L'excitation d'une transition dépend de la fréquence de couplage quadripolaire qui intervient dans l'expression de $\nu_Q^{(1)}$ (équation III.18). Lorsque ν_Q est négligeable devant ν_1 , la fréquence du champ radiofréquence, toutes les transitions sont excitées de la même façon. L'angle α qui conduit à ce régime "non sélectif" est appelé angle " $\pi/2$ liquide". A l'inverse lorsque $\nu_Q \gg \nu_1$, seule la transition centrale a une intensité maximale. On parle, dans ce cas, de régime sélectif et d'un angle " $\pi/2$ solide". Cet angle est défini par :

$$\frac{\pi}{2}(\text{solide}) = \frac{1}{I + \frac{1}{2}} \frac{\pi}{2}(\text{liquide}) \quad (\text{III. 23})$$

La figure III.11 illustre l'évolution de l'intensité de la transition centrale d'un spin 3/2, pour différentes valeurs de couplage quadripolaire.

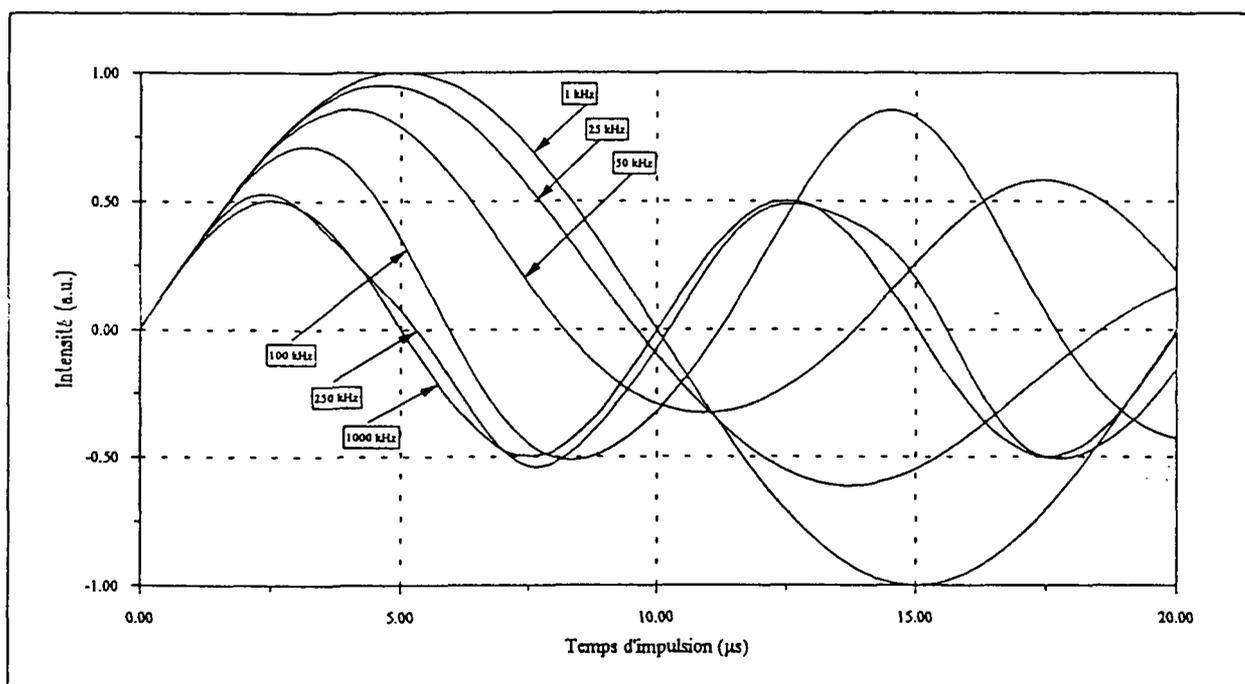


Figure III. 11 : Evolution de l'intensité de la transition centrale d'un spin 3/2

Cette figure montre que des noyaux de couplages différents sont excités de la même manière pour des impulsions courtes. Le spectre d'un noyau quadripolaire, celui du ^{11}B par exemple, pourra donc être analysé de façon quantitative si l'angle de pulse satisfait la relation suivante :

$$\alpha < \frac{\pi}{3(2I + 1)} \quad \text{soit} \quad \alpha < \frac{\pi}{12} \quad \text{pour} \quad I = \frac{3}{2} \quad (\text{III. 24})$$

III-2 La structure des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire à température ambiante

Pour déterminer l'influence de la substitution molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ et celle induite par l'ajout de 0.37 % molaire de césium (à taux d'alcalins constant) sur la structure de la matrice de base du verre R7T7, les verres 1-6, 7, 9 et 12 de composition $56.18\text{SiO}_2-14.97\text{B}_2\text{O}_3-3.57\text{Al}_2\text{O}_3-8.16\text{CaO}-17.12\text{M}_2\text{O}$ (% mol, $\text{M}=\text{Na}, \text{Li}, \text{Cs}$) ont été étudiés par Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide.

Chacun des noyaux composant ce système présente des caractéristiques spectroscopiques propres :

- sensibilité, fonction de l'abondance et du rapport gyromagnétique
- spin. Pour un spin $I=1/2$ (^{29}Si), il y a une transition unique entre deux niveaux d'énergie qui est dominée par l'interaction de déplacement chimique (interaction de premier ordre moyennée par le MAS). Pour un spin $I>1/2$ (^{11}B , ^{27}Al , ^{23}Na , ^7Li , ^{133}Cs), on observe 2I transitions dominées par les interactions quadripolaires.

L'information première recherchée dans le spectre RMN est le déplacement chimique isotrope, fonction de l'environnement chimique du noyau observé (coordination, nature des seconds voisins, symétrie du site). En général, cette information est facilement extraite pour les spectres de spin 1/2. Dans le cas des verres, cela devient plus difficile car le désordre structural et donc la distribution des atomes autour d'un site moyen entraînent une distribution de δ_{iso} . Pour les noyaux quadripolaires, cette difficulté s'accroît en raison des effets quadripolaires de second ordre sur la transition centrale qui masquent le déplacement chimique isotrope en déplaçant le maximum du pic. Il existe toutefois des méthodes qui permettent de mesurer sa valeur exacte, comme on a pu le voir au paragraphe III-1.2.

A l'exception du calcium-43 et de l'oxygène-17 dont l'abondance naturelle est très faible (prix élevé du ^{43}Ca par ailleurs), l'environnement local de chaque élément de constitution a été "sondé" au sein des verres 1, 3, 6 et 9 (pour l'aluminium uniquement 1, 3, 6). Les compositions intermédiaires (2, 4, 5, 7, 12) des verres 3 et 9 ont été étudiées par RMN MAS du silicium 29 et du bore 11. Ces expériences ont été conduites sur deux

spectromètres Bruker, un DSX 300 (7 T) pour ^{27}Al , ^{23}Na , ^7Li et ^{133}Cs , un DSX 400 (9.4 T) pour ^{11}B et ^{29}Si . La sonde utilisée est une sonde MAS haute vitesse (Bruker) accordable pour ^{27}Al (78.2 MHz à 7 T), ^{11}B (128.4 MHz à 9.4 T), ^{29}Si (79.5 MHz à 9.4 T), ^{23}Na (79.3 MHz à 7 T), ^7Li (116.6 MHz à 7 T), ^{133}Cs (39.4 MHz à 7 T). Les spectres ont été acquis avec les conditions expérimentales suivantes :

	^{27}Al	^{11}B	^{29}Si	^{23}Na	^7Li	^{133}Cs
Vitesse de rotation	15 kHz	15 kHz	5 kHz	15 kHz	15 kHz	10 kHz
Temps de recyclage	500 ms	0.5 s	5 s	1 s	1 s	1 s
Temps d'impulsion	1 μs	0.5 μs	1 μs	1 μs	1 μs	1 μs
Fenêtre spectrale	1 MHz	2.5 MHz	30 kHz	1 MHz	250 kHz	2.5 MHz
Nombre d'itérations	6000	10000	1300	6000	600	50000
Solution de référence	$\text{Al}(\text{NO}_3)$ 1M	B_2O_3 1M	TétraMethyl-Silane (TMS)	NaCl 1M	LiCl 1M	CsCl 0.5M

Tableau III. 1: Paramètres d'acquisition des spectres RMN à température ambiante

III-2.1 RMN de ^{27}Al

L'aluminium 27 est un noyau quadripolaire, 100 % abondant, de spin $I=5/2$ dont le spectre (figure III.12) est constitué de plusieurs contributions correspondant :

- à la transition centrale ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$), indépendante de l'interaction quadripolaire de premier ordre. La largeur importante et l'asymétrie du pic central, traînant sur son flanc droit, trouvent leur origine dans le désordre structural des verres, entraînant une distribution des valeurs de ν_Q et δ_{iso} .
- aux transitions externes ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, les transitions $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ étant difficilement observables) qui s'étalent sur une large gamme de fréquence. En rotation à l'angle magique, cet étalement donne lieu à l'apparition de bandes de rotation, régulièrement espacées de la vitesse de rotation ν_r , de part et d'autre de la raie centrale.

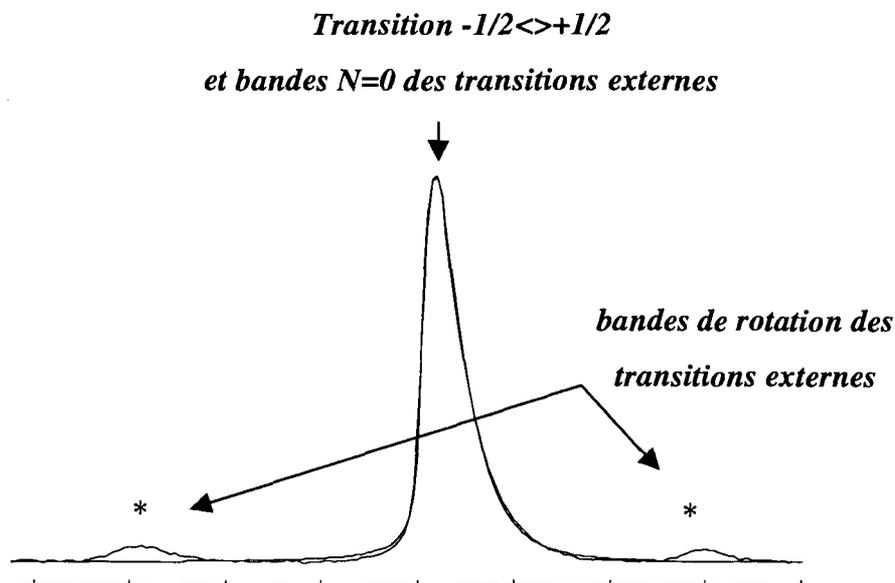


Figure III. 12 : Signature RMN MAS ^{27}Al

Pour déterminer les valeurs exactes des déplacements chimiques isotropes de nos échantillons vitreux, nous avons suivi la méthode décrite au paragraphe III-1.2. Elle consiste à utiliser l'ensemble du peigne de bandes de rotation (dont seule une partie est représentée ci-dessus) afin de retrouver leurs barycentres (bandes de rotation $N=0$ des transitions externes) et à modéliser la forme de raie pour ensuite trouver la valeur de δ_{iso} .

Le centre de gravité de chaque transition ($\nu_{(m)}^{CG}$) est déplacé, par l'interaction quadripolaire de second ordre, de la valeur $\nu_{CG}^{(2)}$ par rapport à la position isotrope :

$$\nu_{(m)}^{CG} = \nu_{iso} + \nu_{CG}^{(2)} \quad (\text{III. 25})$$

Selon l'équation III.20, ce déplacement est égal à:

$$\bullet \quad \nu_{CG}^{(2)} = \frac{\nu_Q^2}{30\nu_0} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad \text{pour la transition } \langle 1/2 \rightarrow 3/2 \rangle \quad (\text{III. 26})$$

$$\bullet \quad \nu_{CG}^{(2)} = \frac{-8\nu_Q^2}{30\nu_0} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad \text{pour la transition } \langle 1/2 \rightarrow -1/2 \rangle \quad (\text{III. 27})$$

où ν_Q est la fréquence de couplage quadripolaire et ν_0 la fréquence de résonance de l'aluminium 27.

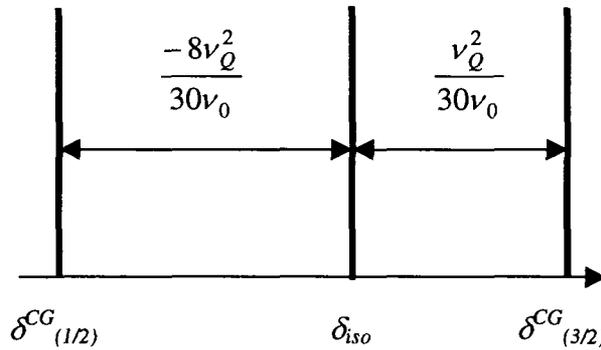


Figure III. 13 : Déplacement du centre de gravité des transitions 1/2 et 3/2

En remplaçant ces deux dernières équations dans l'équation III.25, on obtient la valeur de la fréquence isotrope (équation III.28) ou celle du déplacement chimique isotrope (équation III.29) qui caractérisent la structure du matériau étudié :

$$\nu_{iso} = (8\nu_{3/2} + \nu_{1/2})/9 \quad (III. 28)$$

Selon Massiot et al ^[32] :

$$\delta_{iso} = \delta_{3/2}^{CG} - (\delta_{3/2}^{CG} - \nu_{1/2}^{CG})/9 \quad (III. 29)$$

Le centre de gravité de la transition 3/2 ($\delta_{3/2}^{CG}$) correspond à la position de la bande de rotation N=0 et le centre de gravité de la transition 1/2 ($\delta_{1/2}^{CG}$) est estimé par intégration de la raie centrale.

Dans les aluminosilicates ^[33], les valeurs de déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) sont comprises entre :

55 et 75 ppm pour l'aluminium en coordinence IV

35 et 45 ppm pour l'aluminium en coordinence V

0 et 5 ppm pour l'aluminium en coordinence VI.

La figure III.14 présente les spectres de ²⁷Al pour les verres 1, 3 et 6. Sur chaque spectre, on observe une seule contribution (1 raie=1 site) bien résolue et des bandes de rotation (indiquées par un astérisque), régulièrement espacées de 15 kHz, que l'on attribue

aux transitions externes. Les déplacements chimiques isotropes calculés (tableau III.2) révèlent l'existence d'un site tétraédrique unique. On remarque que le couplage quadripolaire mesuré augmente avec la teneur en Li_2O . On peut relier ces valeurs avec la dissymétrie du site moyen occupé par l'aluminium. **Le tableau III.2 montre en conséquence, que la substitution de Na_2O par Li_2O dans les verres étudiés augmente la distorsion de ce site.**

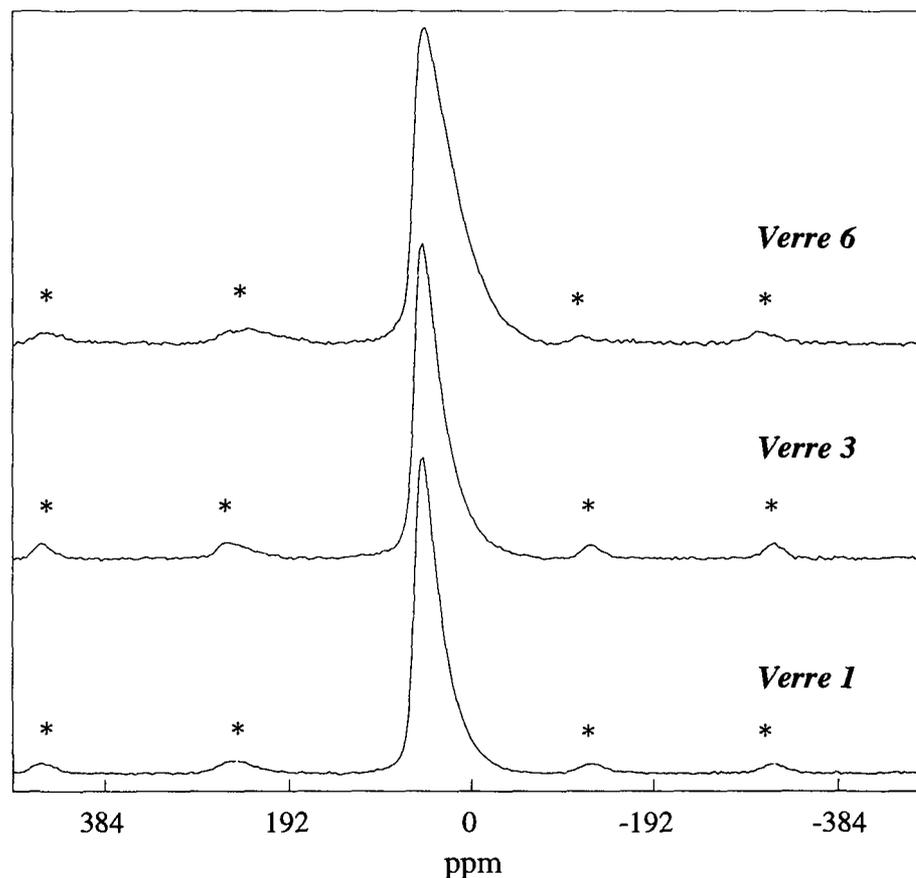


Figure III. 14 : Spectres RMN MAS ^{27}Al , verres 1-3-6

Verre	ν_Q (kHz)	δ_{iso} (ppm)
1	570	60
3	723	62
6	893	66

Tableau III. 2 : valeurs de ν_Q et de δ_{iso} pour les verres 1-3-6

III-2.2 RMN de ^{11}B

La figure III.15 illustre le spectre de ^{11}B ($I=3/2$) obtenu à partir du verre 1 (17.12 % molaire de Na_2O) ; les spectres relatifs aux huit autres compositions (2-6, 7, 9, 12) ne présentent aucune différence notable.

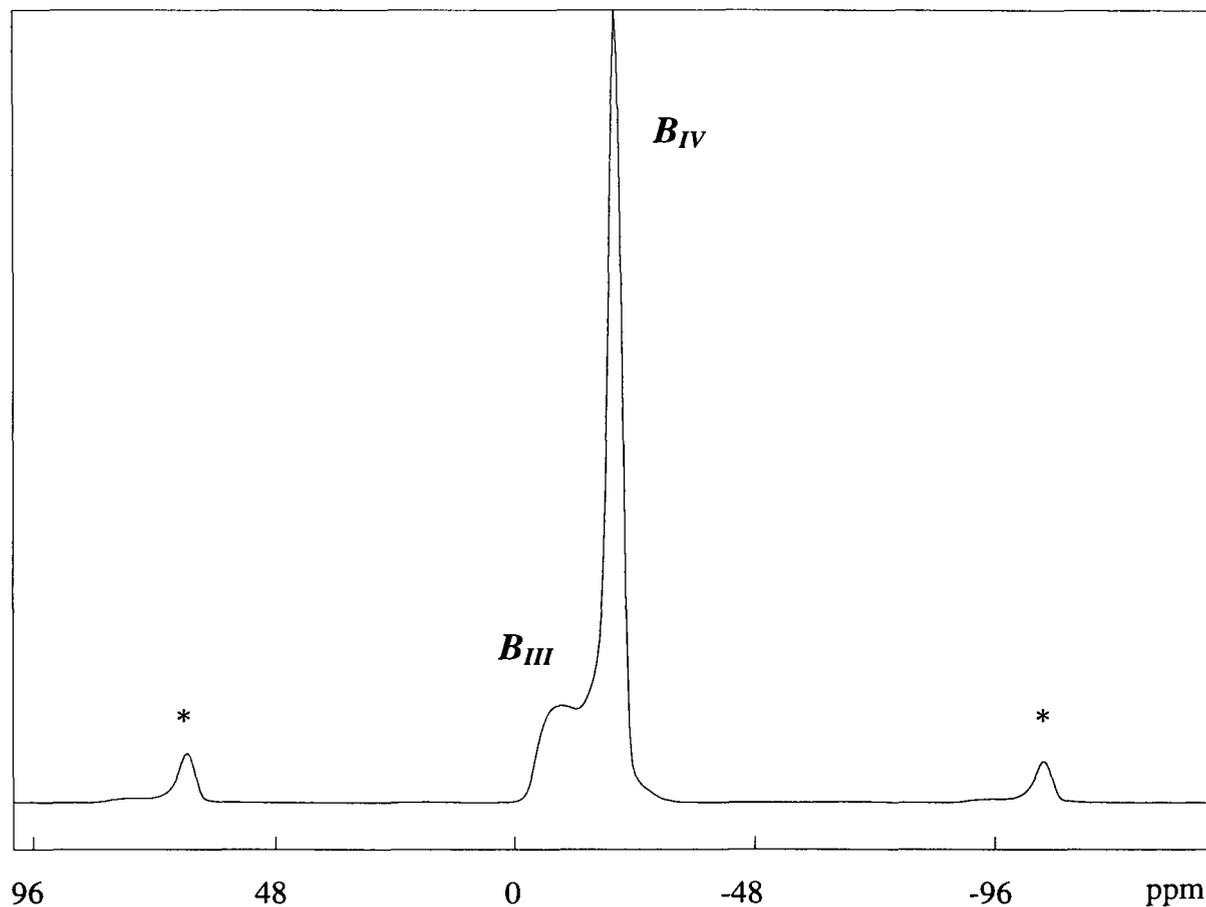


Figure III. 15 : Spectre RMN MAS ^{11}B , verre 1

* : bandes de rotation de la transition $\langle 1/2 \rightarrow -1/2 \rangle$ du bore III et des transitions externes du bore IV.

La raie fine à -20 ppm (figure III.16) peut être attribuée ^[17, 24, 25] au bore en coordinence IV ($\text{BO}_{4/2}^-$). Le couplage quadripolaire de cette contribution est faible (< 400 kHz) et son paramètre d'asymétrie égal à 0. Le massif large ($C_Q=2.7$ MHz) est caractéristique du bore en coordinence III. Sa valeur de déplacement chimique isotrope est égal à -3 ppm.

La simulation de ces deux contributions et celle de la bande N=0 des transitions externes du bore IV nous ont permis de calculer les fractions de bore en coordinence III et IV pour chacune des composition étudiées : $N_4 = [BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$, $N_3 = 1 - N_4$; $[BO_3]$ correspond à l'aire de la transition $\langle 1/2 \leftrightarrow 1/2 \rangle$ du bore III (aire du massif large) et $[BO_4]$ à l'aire de la raie fine moins l'aire de la bande de rotation N=0 des transitions externes du bore IV (figure III.16).

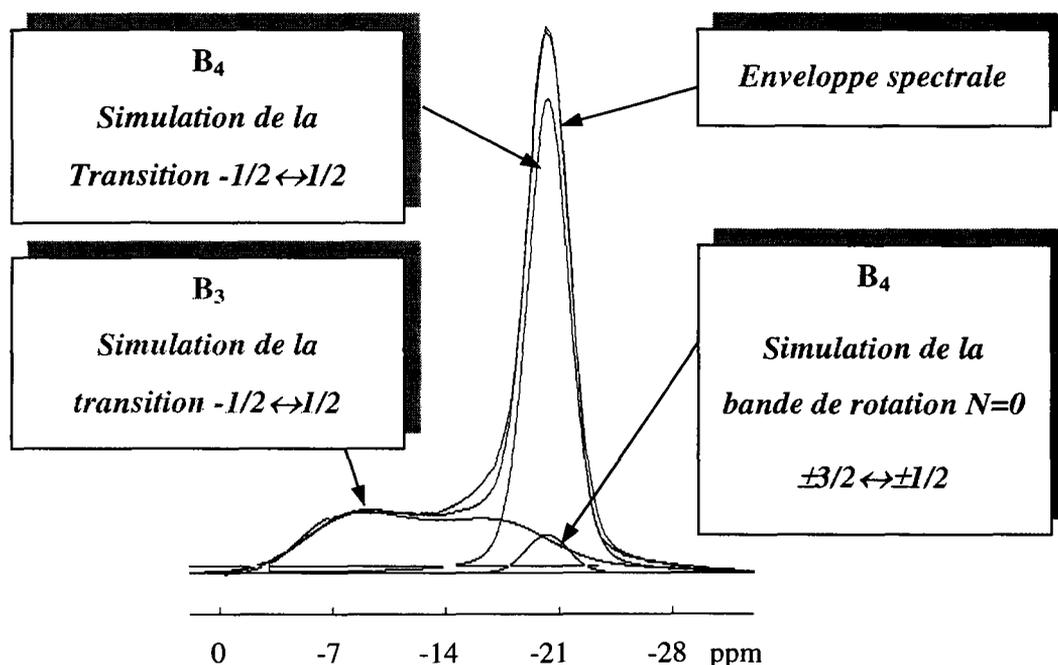


Figure III. 16 : Raie centrale du spectre RMN MAS ^{11}B présentée sur la figure III.15

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3. Ils ne donnent qu'une estimation de N_4 (et donc de N_3) car l'intensité des bandes de rotation n'a pas été prise en compte.

Verre	N_4 (%)	N_3 (%)	Verre	N_4 (%)	N_3 (%)
1	62	38	7	64	36
2	64	36	9	70	30
3	62	38	12	70	30
4	64	36	-	-	-
5	58	42	-	-	-
6	58	42	-	-	-

Tableau III. 3 : Pourcentages de bore en coordinence III et IV, verres 1-6-7-9-12

En première approche, on peut considérer que la substitution $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ et l'ajout de 0.37 % molaire de Cs_2O n'ont pas d'influence sur la fraction de bore en coordinence 4. En moyenne, 63 % des atomes de bore sont en sites tétraédriques et 37 % ($N_3=1-N_4$) en coordinence III.

III-2.3 RMN de ^{29}Si

^{29}Si est le seul isotope du silicium observable en RMN. Sa faible abondance naturelle (4.7 %) et son rapport gyromagnétique ($\gamma = -0.9617 \cdot 10^{-7} \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) le rendent difficilement observable et nécessitent des temps d'acquisition très longs. Son déplacement chimique est très sensible à la nature de son environnement : premiers et seconds voisins. De nombreuses études menées sur des silicates, aluminosilicates [34, 35], ou silicates cristallisés [36, 37, 38], ont en effet montré qu'il était possible de déterminer la nature chimique des différentes espèces liées aux oxygènes des tétraèdres SiO_4 . Dans les silicates, on désigne par Q^n : un silicium en coordinence 4 lié à n oxygènes pontants. Les déplacements chimiques (δ_{iso} , solution de référence le tétraméthylsilane) des espèces Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4 sont respectivement compris entre :

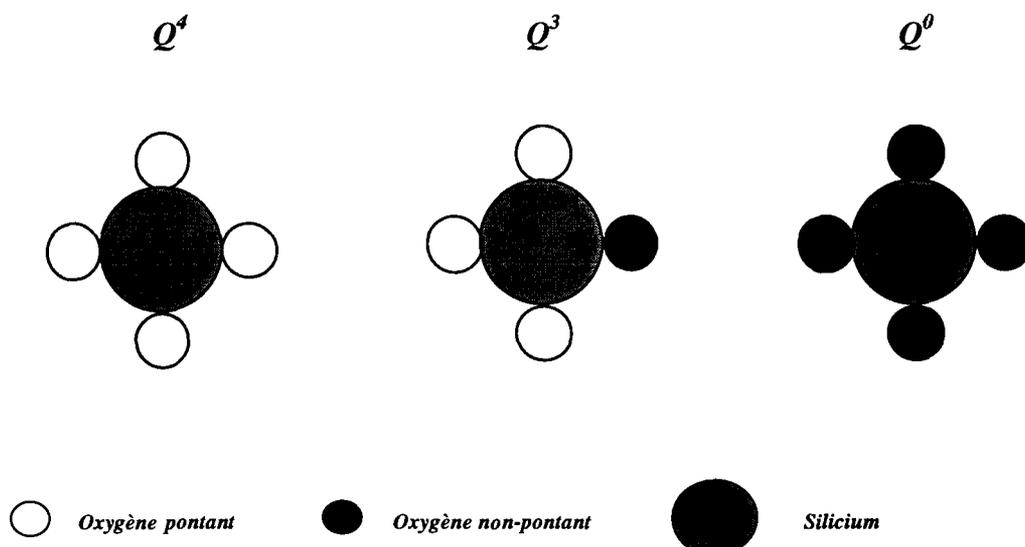
$$-60 \text{ ppm} \leq Q^0 \leq -75 \text{ ppm}$$

$$-75 \text{ ppm} \leq Q^1 \leq -85 \text{ ppm}$$

$$-80 \text{ ppm} \leq Q^2 \leq -90 \text{ ppm}$$

$$-90 \text{ ppm} \leq Q^3 \leq -100 \text{ ppm}$$

$$-100 \text{ ppm} \leq Q^4 \leq -120 \text{ ppm}$$



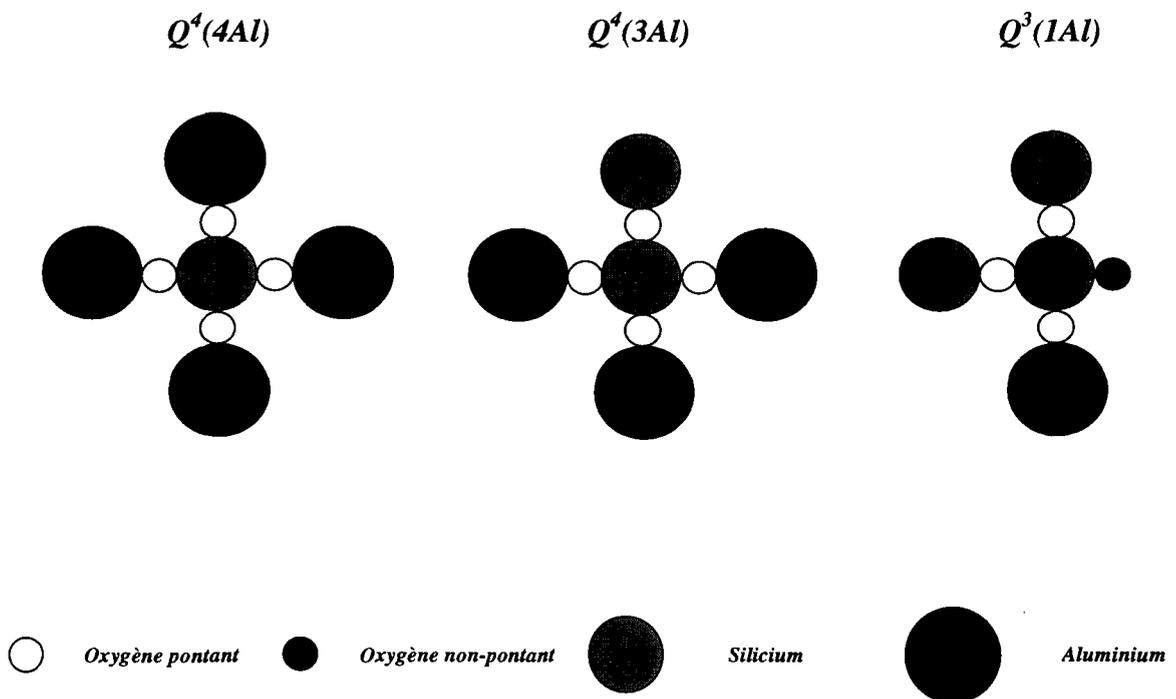
Dans les aluminosilicates, on désigne par $Q^n(mAl)$: un silicium en coordinence 4 lié à n oxygènes pontants et m aluminium en site tétraédrique ($(n-m) SiO_4$). Les déplacements chimiques des espèces $Q^4(mAl)$ sont compris entre :

$$-82 \text{ ppm} \leq Q^4(4Al) \leq -95 \text{ ppm}$$

$$-87 \text{ ppm} \leq Q^4(3Al) \leq -100 \text{ ppm}$$

$$-92 \text{ ppm} \leq Q^4(2Al) \leq -105 \text{ ppm}$$

$$-97 \text{ ppm} \leq Q^4(1Al) \leq -110 \text{ ppm}$$



Dans les borosilicates, on admet enfin, d'après les travaux de Brown et Shannon ^[39] sur les forces de liaison, que $Si-O-B_3$ (B_3 : bore en coordinence III) et $Si-O-B_4$ conduisent respectivement à la même signature RMN que $Si-O-Si$ et $Si-O-Al_4$. Les espèces $Q^n(mAl)$ et $Q^n(mB)$ seront, en conséquence, désignées dans la suite de ce mémoire par le terme $Q^n(mT)$, où T désigne soit un aluminium soit un bore en site tétraédrique.

La structure désordonnée des systèmes vitreux est caractérisée par une grande variété d'espèces $Q^n(mT)$, légèrement différentes d'un point de vue géométrique mais chimiquement équivalentes. Les pics observés sont donc beaucoup plus larges que ceux décrits dans les matériaux cristallins et recouvrent plusieurs domaines de déplacement

chimique (i.e présence de plusieurs sites possibles pour le silicium d'où coexistence de plus d'une entité $Q^n(mT)$). On perd de ce fait la résolution décrite dans les phases cristallines, mais connaissant la composition étudiée et l'environnement des principaux éléments de constitution on peut néanmoins proposer une bonne description de la structure locale moyenne autour du silicium.

La figure III.17 présente les spectres des verres sans césium et la figure III.18 ceux des verres 7, 9 et 12.

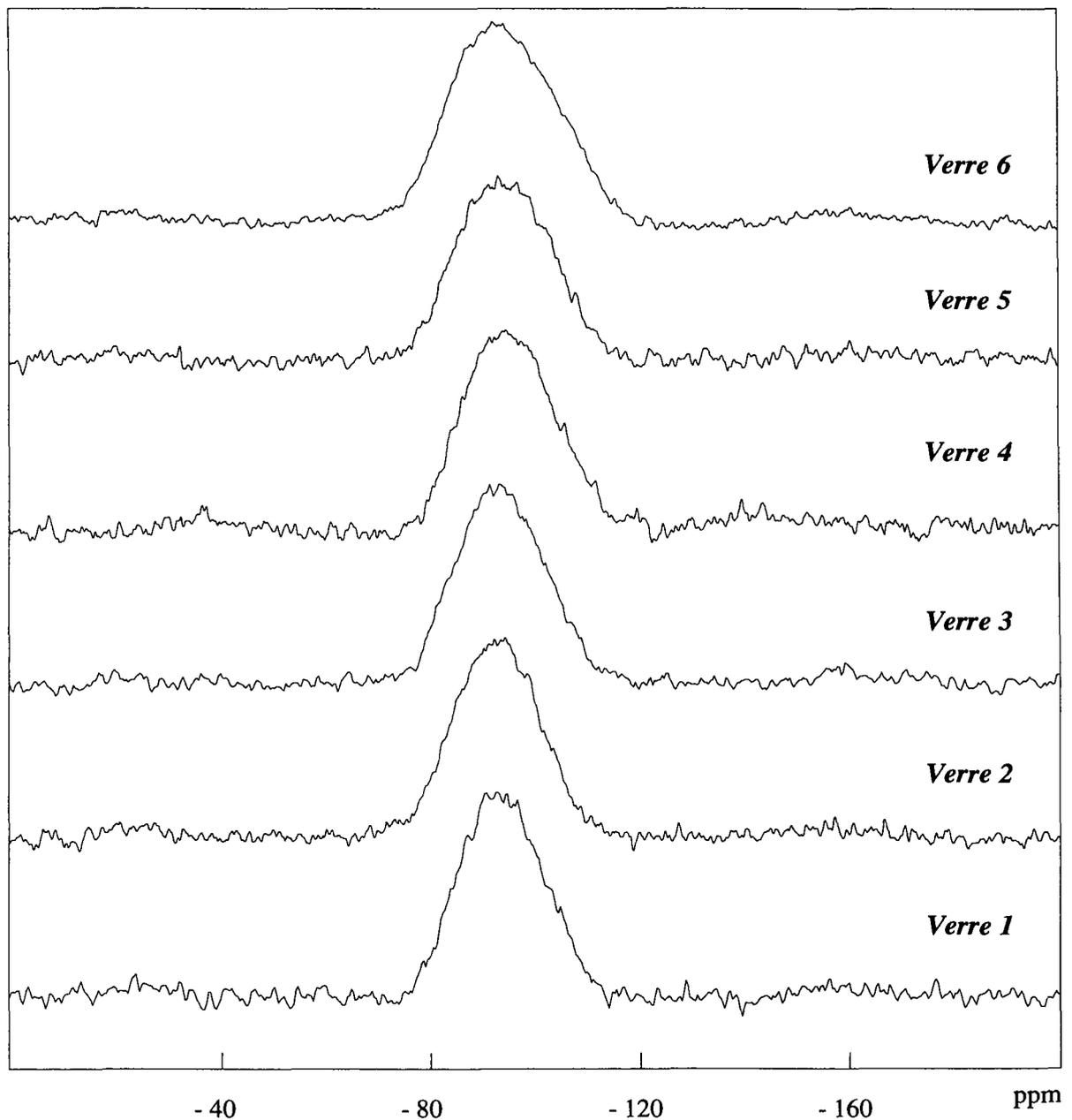


Figure III. 17 : Spectres RMN MAS ^{29}Si , verres 1 à 6

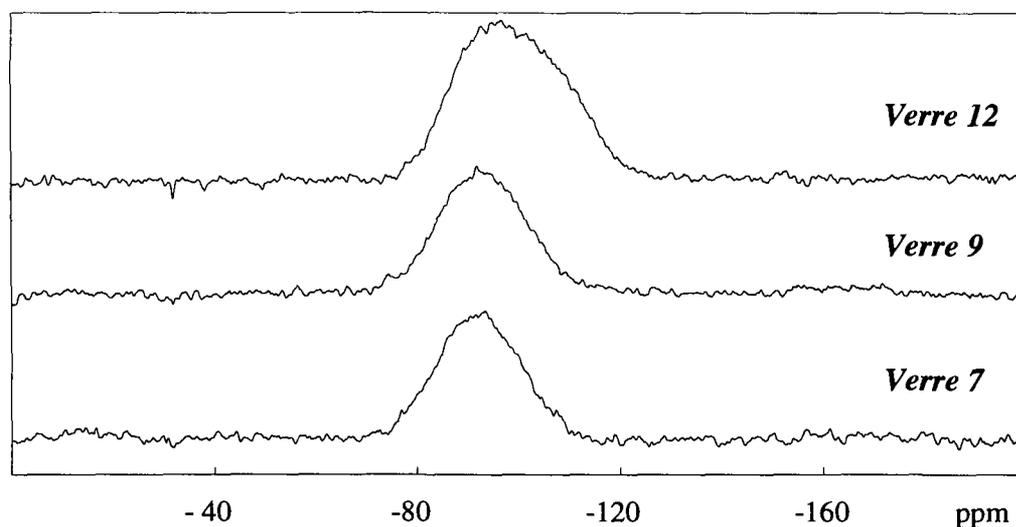


Figure III. 18 : Spectres RMN MAS ^{23}Si , verres 7-9-12

Quelle que soit la composition étudiée, on observe un massif large centré à -94 ppm dont la largeur à mi-hauteur (environ 20 ppm) témoigne d'un important désordre et d'une importante distribution d'environnements autour du silicium. La modélisation de cette raie, impose l'existence de deux composantes à -90 et -100 ppm (figure III.19) dont les proportions relatives sont reportées dans le tableau III.4. D'après les gammes de déplacement chimique données précédemment pour les espèces Q^n et $Q^n(\text{mT})$, la contribution à -90 ppm correspond aux espèces de type $Q^3(0T)$ et $Q^4(3T)$. La composition des verres étudiés et les résultats obtenus par RMN du bore et de l'aluminium (i.e teneur en espèces tétraédriques T^{IV} incorporées au réseau silicaté) s'opposent à une interprétation en termes d'une contribution unique de type $Q^3(0T)$ (pas assez de modificateurs de réseau pour former un oxygène non-pontant par atome de Si), ou de type $Q^4(3T)$ si l'on se réfère à la teneur en espèces tétraédriques Al^{IV} et B^{IV} . La contribution à -100 ppm correspond à une espèce de type $Q^4(1T)$.

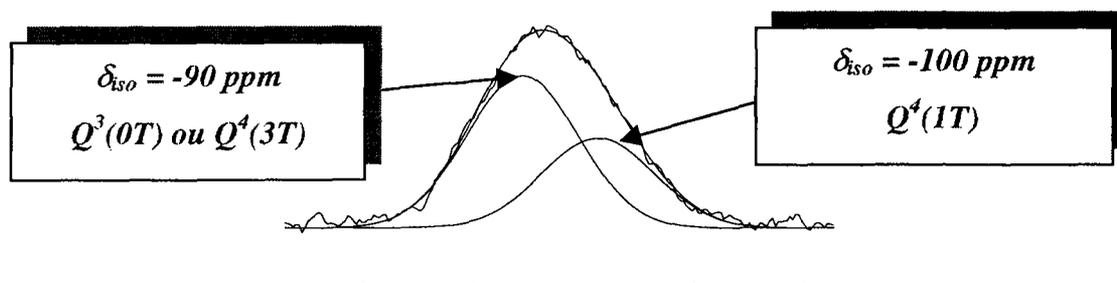


Figure III. 19 : Déconvolution de la raie centrale d'un spectre RMN MAS ^{29}Si

Verre	$Q^3(0T)+Q^4(3T)$	$Q^4(1T)$
1	63	37
2	62	38
3	62	38
4	45	55
5	45	55
6	47	53
7	92	8
9	81	19
12	50	50

Tableau III. 4 : Proportions des espèces ($Q^3(0T)+Q^4(3T)$) et $Q^4(1T)$

III-2.4 RMN des alcalins

Sodium 23

La figure III.20 présente les spectres de ^{23}Na obtenus à partir des verres 1, 3 et 9 (le verre 6 ne contient pas de sodium).

Les spectres observés sont du même type que ceux décrits en RMN de ^{27}Al : un massif large, asymétrique correspondant à la transition centrale et des bandes de rotations associées aux transitions externes ($I(^{23}\text{Na})=3/2$).

Les déplacements chimiques isotropes et les paramètres quadripolaires (ν_Q , η_Q) sont donnés dans le tableau III.5. Par analogie avec les valeurs de déplacements chimiques isotropes observées par Loshagin et al ^[26] (tableau III.6), le déplacement chimique mesuré (-5 ppm) est attribué à des ions sodium associés aux oxygènes non-pontants des groupements $\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$ et Q^3 .

Les charges négatives des tétraèdres $\text{AlO}_{4/2}^-$ et $\text{BO}_{4/2}^-$ sont donc compensées par les autres alcalins (Li^+ , Cs^+) et/ou par les ions calcium.

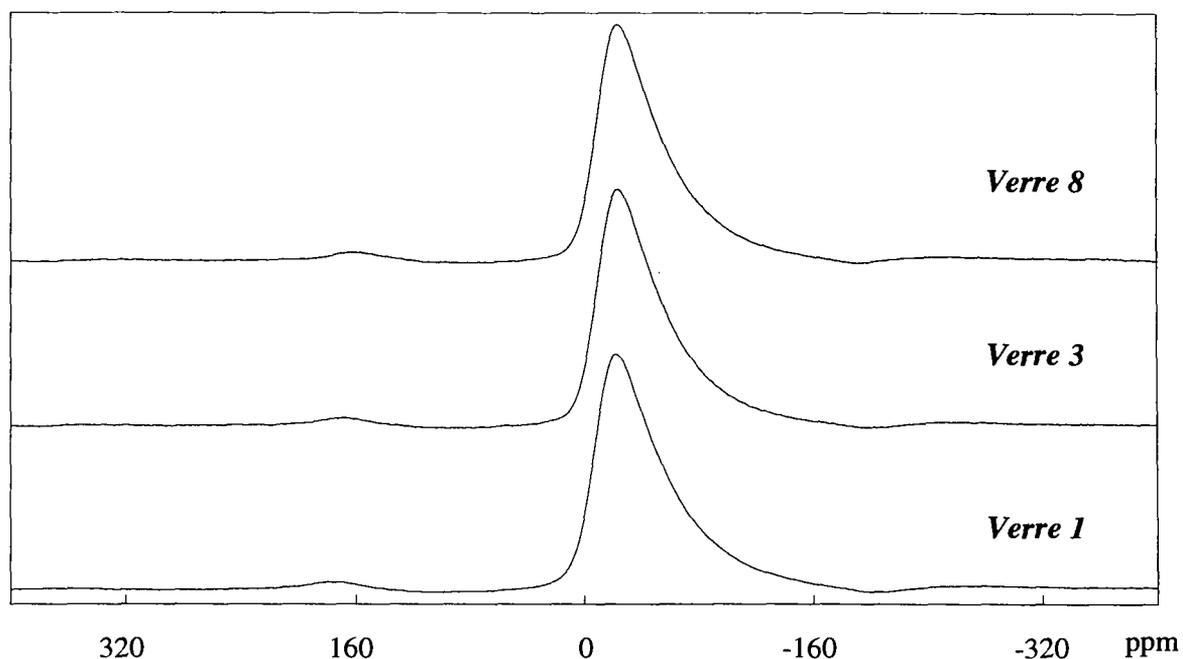


Figure III. 20 : Spectres RMN MAS ^{23}Na , verres 1-3-8

Verre	δ_{iso} (ppm)	ν_Q (MHz)
1	-5	1.15
3	-5.7	1.05
8	-5	1.05

Tableau III. 5 : Paramètres RMN, verres 1-3-8

δ_{iso} (ppm)	Espèces associées
-40	$\text{AlO}_{4/2}^- \text{Na}^+$
-25	$\text{BO}_{4/2}^- \text{Na}^+$
-6	$\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$ et Q^3
+2	$\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{-2}$ et Q^2
+9	BO_3^{-3} et Q^1
+17	Q^0

Tableau III. 6 : déplacements chimiques du ^{23}Na et espèces associées, d'après [26]

Lithium 7

La figure III.21 présente les spectres de ^7Li obtenus à partir des verres 3, 6 et 9 (le verre 1 ne contient pas de lithium). Pour chacun d'entre eux, on obtient un déplacement chimique isotrope situé à -0.3 ppm. Par manque d'informations bibliographiques, aucune conclusion sur l'environnement local de ce noyau n'a pu être déduite de ce résultat. On remarque néanmoins que la largeur du pic central est nettement plus importante pour le verre 6 (420 Hz) que pour les deux autres verres (verre 3 : $\Delta_{1/2} \sim 210$ Hz et verre 9 : $\Delta_{1/2} \sim 190$ Hz), ce qui signifie une plus grande distribution d'environnements.

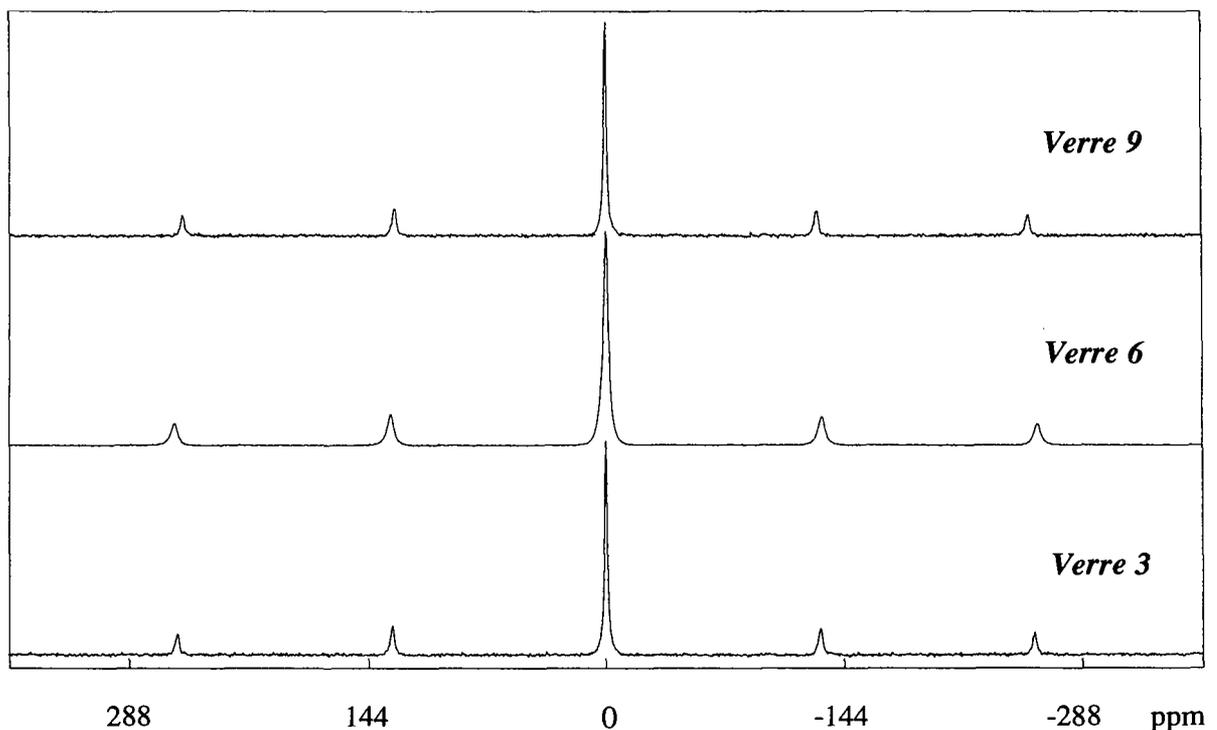


Figure III. 21 : Spectres RMN MAS ^7Li , verres 3-6-9

Césium 133

La figure III.22 illustre le spectre de ^{133}Cs correspondant au verre 9. En raison du spin $7/2$ de ce noyau (fort couplage quadripolaire) et du faible pourcentage molaire de Cs_2O dans ce verre (0.37 % mol), ce spectre n'a pu être exploité. Mais, il est toutefois intéressant de noter que même dans des conditions aussi peu favorables, on a pu obtenir un spectre de ^{133}Cs .

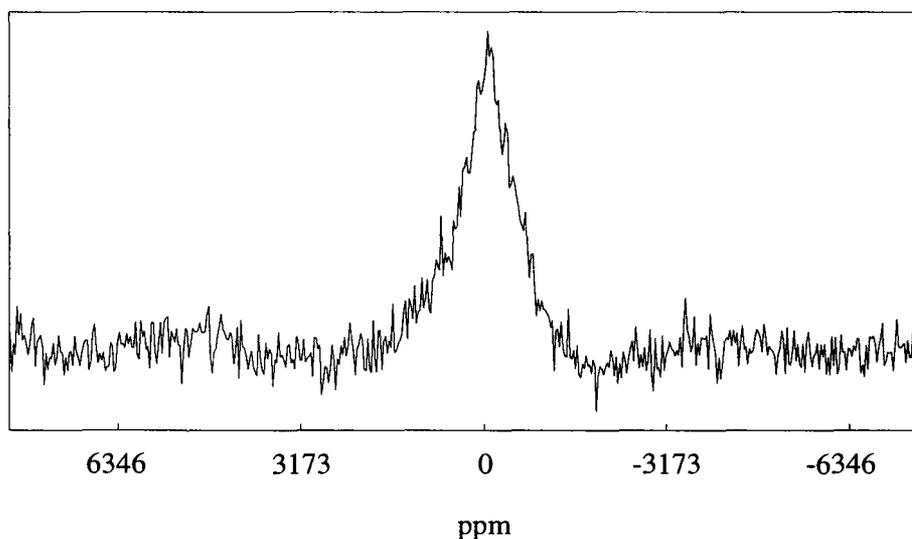


Figure III. 22 : Spectre RMN MAS ^{133}Cs , verre 9

III-2.5 discussion

A partir des résultats RMN haute résolution solide obtenus pour les verres de composition $56.18\text{SiO}_2-3.57\text{Al}_2\text{O}_3-14.97\text{B}_2\text{O}_3-8.16\text{CaO}-17.12\text{M}_2\text{O}$ (% mol, $\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$), nous pouvons formuler les remarques suivantes :

- *Tout l'aluminium est en coordinence tétraédrique et la fraction de bore en coordinence IV est égale à 0.63.* 13 moles (9.43 moles de B_2O_3 plus 3.57 moles d' Al_2O_3) de $\text{CaO}+\text{M}_2\text{O}$ sont donc utilisées pour compenser les charges négatives des tétraèdres $\text{AlO}_{4/2}^-$ et $\text{BO}_{4/2}^-$.
- Dans les systèmes $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, il a été montré par Stoch ^[40] que la substitution de Na_2O par CaO facilitait l'incorporation de tétraèdres d'aluminium dans le réseau silicaté. D'après Huggins et al ^[41], on sait également que les ions Ca^{2+} compensent les charges négatives des tétraèdres de bore. On peut alors proposer que l'ensemble des ions Ca^{2+} , dans nos verres, compensent les charges négatives des tétraèdres $\text{AlO}_{4/2}^-$ et $\text{BO}_{4/2}^-$. Dans ce cas, il est possible de décomposer les 13 moles définies précédemment en 8.16 moles de CaO et 4.84 (13-8.16) moles de M_2O .
- Les 12.28 (17.12-4.84) moles de M_2O restantes s'associent en conséquence à des oxygènes non-pontants. De fait, les résultats obtenus pour le noyau sodium montrent que les ions Na^+ s'associent préférentiellement aux oxygènes non-pontants. **Le nombre total**

*d'oxygènes non-pontants/SiO₂ (Q³+2Q²) est alors donné par, et ce quelque soit le verre étudié (teneur en alcalins constante) : (2*12.28)/56.18 soit 43.7 %.*

Pour les verres 4, 5 et 6, ce pourcentage est sensiblement identique au pourcentage mesuré par RMN de ²⁹Si pour la contribution [Q³(OT)+Q⁴(3T)]. Il correspond donc, dans ce cas uniquement, aux espèces de type Q³(OT). Dans les verres 1, 2 et 3, [Q³(OT)+Q⁴(3T)] ≅ 62 % d'où Q⁴(3T) ≅ 18 %.

On constate ainsi, que la substitution de Li₂O par Na₂O, à taux d'alcalins constant, augmente la fraction de Q⁴(3T) et diminue celle de Q⁴(1T). Elle permet donc, l'insertion au sein du réseau silicaté d'un plus grand nombre de formateurs. L'ajout de 0.37 % molaire de Cs₂O (le taux d'alcalins restant constant) accentue ce phénomène mais ne modifie pas le nombre total d'oxygènes non-pontants par atome de Si.

III-3 Suivi in situ de la structure des verres borosilicatés par RMN haute température

La plupart des verres d'oxydes présentent une augmentation importante de leurs propriétés thermodynamiques de second ordre (capacité calorifique, coefficient de dilatation...) à la température de transition vitreuse. En général, on explique ceci par accroissement du désordre structural, mais très peu d'études sont parvenues à vérifier cette hypothèse à l'échelle atomique. Récemment l'application de la spectroscopie RMN haute température à l'étude de silicates, borates et aluminates fondus ^[42, 43, 44] a permis de proposer une meilleure vision des modifications structurales avec la température et d'accéder à la dynamique de ces liquides (diffusion, échanges...). Dans les borates d'alcalins par exemple, la RMN a permis de mettre en évidence une diminution progressive de la fraction de bore en coordinence IV (augmentation de la fraction de bore en coordinence III) lorsque la température augmente et une dépendance significative de la largeur de raie avec la viscosité du bain fondu (mobilité des éléments de constitution). Pour mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent et aboutissent à la volatilité observée dans des verres d'intérêt nucléaire, il s'avère donc nécessaire d'appréhender sur un large domaine de température la structure et la dynamique de ces systèmes.

Quand la fréquence des mouvements (translation, rotation) des atomes est suffisamment rapide pour moyenniser les interactions (perturbations de l'effet Zeeman) ^[45] qui élargissent les raies dans le solide, les spectres RMN présentent une raie fine de forme Lorentzienne. La position de cette raie donne directement accès à la valeur du déplacement chimique isotrope qui caractérise l'environnement moyen du noyau observé dans le liquide ; la largeur à mi-hauteur et les temps de relaxation fournissent une vision de sa dynamique.

Cependant, l'utilisation de cette spectroscopie dans le domaine des hautes températures est difficile car elle nécessite la prise en compte d'un certain nombre de contraintes technologiques (interactions entre l'échantillon et son contenant, durée de vie des composants radiofréquence au delà de 250 °C...) et physiques (intensité du signal inversement proportionnelle à la température...). De récents travaux ^[46, 47, 48] passent en revue les différentes solutions adoptées pour y pallier ; dans ce chapitre nous décrivons uniquement le dispositif développé au CRPHT et utilisé pour cette étude, dont les

performances ont été illustrées ces dix dernières années par de précieux renseignements obtenus notamment sur : les transitions de phases du composé NaLiSO_4 [49], les réactions chimiques intervenant dans les réactions de clinkérisation [50] ou d'alphanisation de l'alumine [51], la structure locale et la dynamique du système binaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [52]

Nous reportons ensuite les résultats obtenus pour les verres 1, 3, 6 et 9, par RMN de ^{11}B , ^{23}Na et ^7Li , de la température ambiante à $1500\text{ }^\circ\text{C}$. L'étude dynamique (mesure des temps de relaxation de ^{23}Na) menée sur le verre 1 est présentée à la fin du chapitre V. Elle permet d'interpréter l'évolution avec la température des coefficients de diffusion apparents calculés à partir de la méthode de Transpiration.

III-3.1 *dispositif expérimental*

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure III.23.

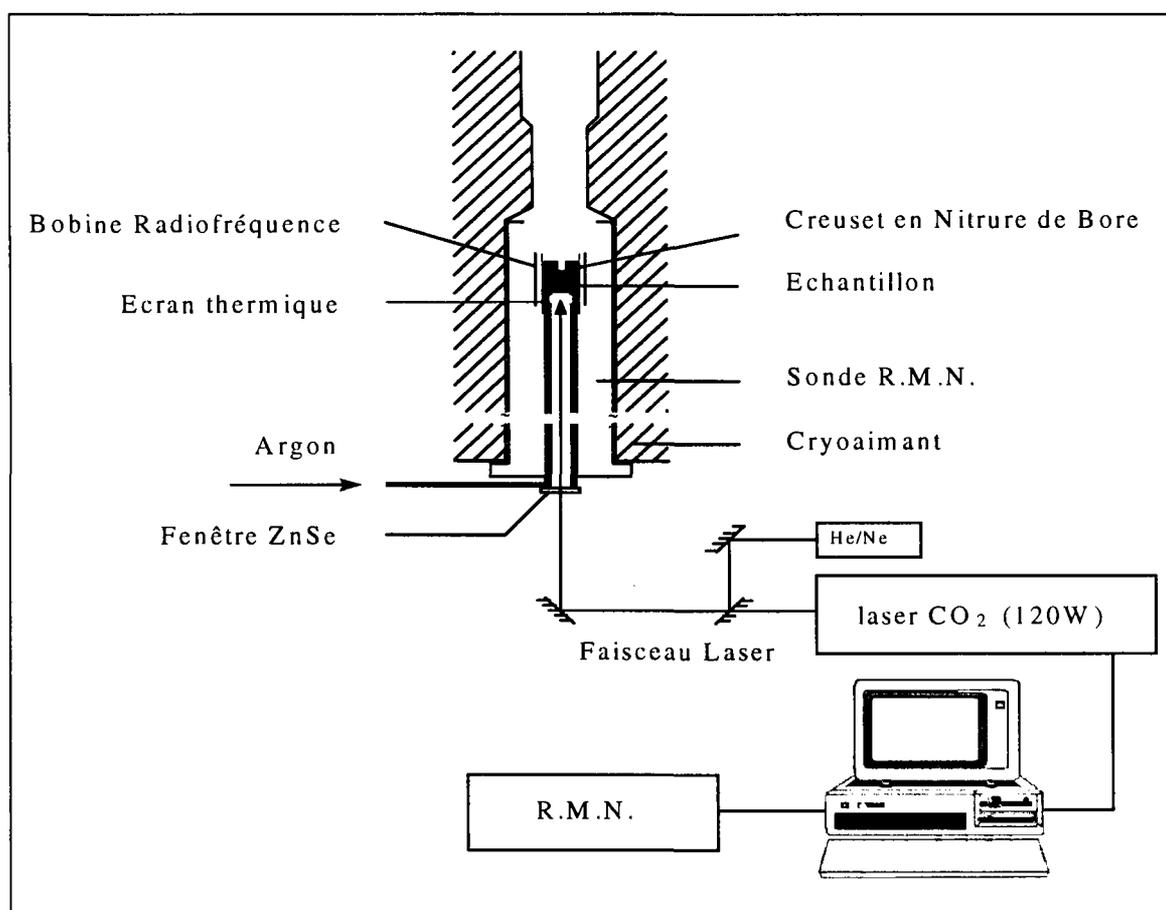


Figure III. 23 : Dispositif expérimental - RMN haute température

L'échantillon est contenu dans un creuset en nitrure de bore de haute pureté (Grade AX05) dont l'étanchéité est assurée par un bouchon à pas de vis. Pour des températures supérieures à 800 °C, une circulation d'argon protège le creuset de l'oxydation. La bobine radiofréquence (émetteur/récepteur de l'onde électromagnétique) est isolée thermiquement par un manchon en zircone.

Le chauffage (température maximale accessible 1500 °C environ avec ce dispositif) s'effectue par un rayonnement laser (laser CO₂, $\lambda=10.6 \mu\text{m}$) dont la puissance (de 20 à 120 W) est pilotée par un ordinateur. Un espace cylindrique permet le passage du faisceau depuis le dessous de l'aimant (fermé par une fenêtre en ZnSe) jusqu'au fond du creuset où il est absorbé et transmis à l'échantillon sous la forme d'un flux de chaleur.

La température de l'échantillon ne peut être mesurée in situ pour ne pas perturber l'acquisition du signal RMN. Elle est obtenue par étalonnage hors aimant dans des conditions opératoires identiques à celles de l'expérience, puis par calibrage in situ à l'aide d'un composé dont on connaît les transitions de phase.

Le protocole expérimental de chauffage a été défini comme suit : augmentation de la température par pas de 50 °C, attente de 3 minutes pour stabiliser la température de l'échantillon, acquisition du spectre RMN et mesure des temps de relaxation (5 min). Ainsi, chaque palier de température dure environ 8 minutes. Cette faible durée minimise les interactions entre le creuset et l'échantillon.

Les conditions d'observation utilisées dans le cadre des expériences à haute température sont différentes de celles que nous avons décrites jusqu'alors en haute résolution solide (MAS). Les spectres sont obtenus en condition statique, aussi, nous sommes limités en résolution à basse température. Dans le cas des systèmes à fort couplage quadripolaire, seule la transition centrale est observable. Lorsque les couplages sont très importants (B^{III} par exemple), l'élargissement de second ordre peut rendre l'observation impossible (le signal étant trop large pour être observable). On ne détectera alors un signal que lorsque la dynamique sera suffisamment importante pour moyenniser ces interactions et affiner les raies de raies de résonance.

Nous avons choisi de cibler notre étude sur les noyaux ^{11}B , ^{23}Na et ^7Li , d'une part, en raison de leur facilité à être observés (abondance naturelle, sensibilité, temps de relaxation...) mais aussi pour leur rôle certain dans les mécanismes de volatilité.

III-3.2 RMN haute température de ^{11}B

Les expériences RMN du ^{11}B ont été réalisées de la température ambiante jusqu'à 1550 °C, à partir des verres 1, 3 et 6. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution molaire de B_2O_3 .

Les spectres ^{11}B présentent un signal de sonde très intense, dû principalement à la résonance du ^{11}B du creuset en nitrure de bore (figure III.24). Ce signal évolue et se modifie avec la température. Il est alors très difficile de séparer de ce dernier la contribution de l'échantillon. Pour tenter de mieux séparer ces deux contributions, nous avons effectué des expériences de chauffage à deux champs (les expériences ont été effectuées sur les deux spectromètres du CRPHT, DSX 300 (7 T) et 400 (9.4 T)).

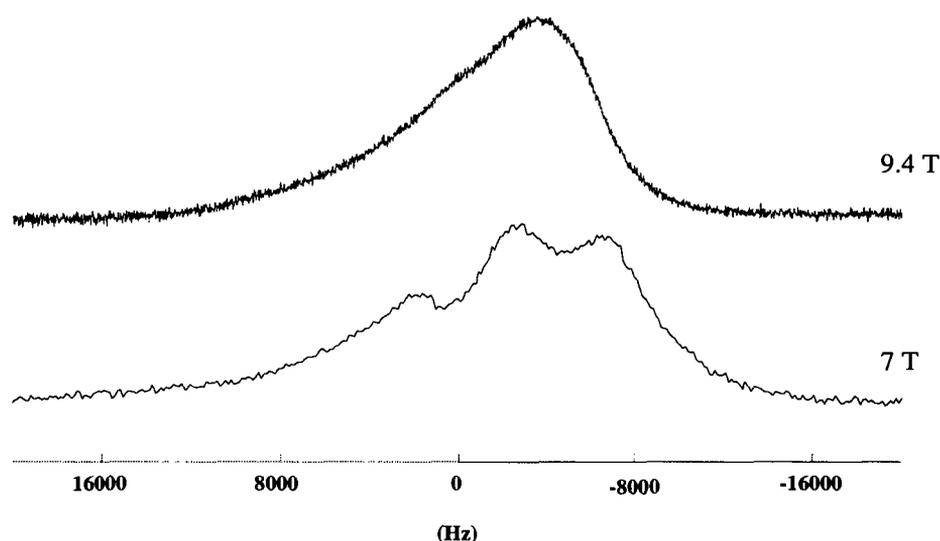


Figure III. 24: Comparaison du signal de sonde en ^{11}B observé sous deux champs 7 T et 9.4 T

Nous reportons sur la figure III.25 l'évolution en température des signaux obtenus à partir du verre 1 (nous obtenons le même type de comportement pour les verres 3 et 6), pour un champ de 9.4 T ($\nu_0(^{11}\text{B})=128.4$ MHz).

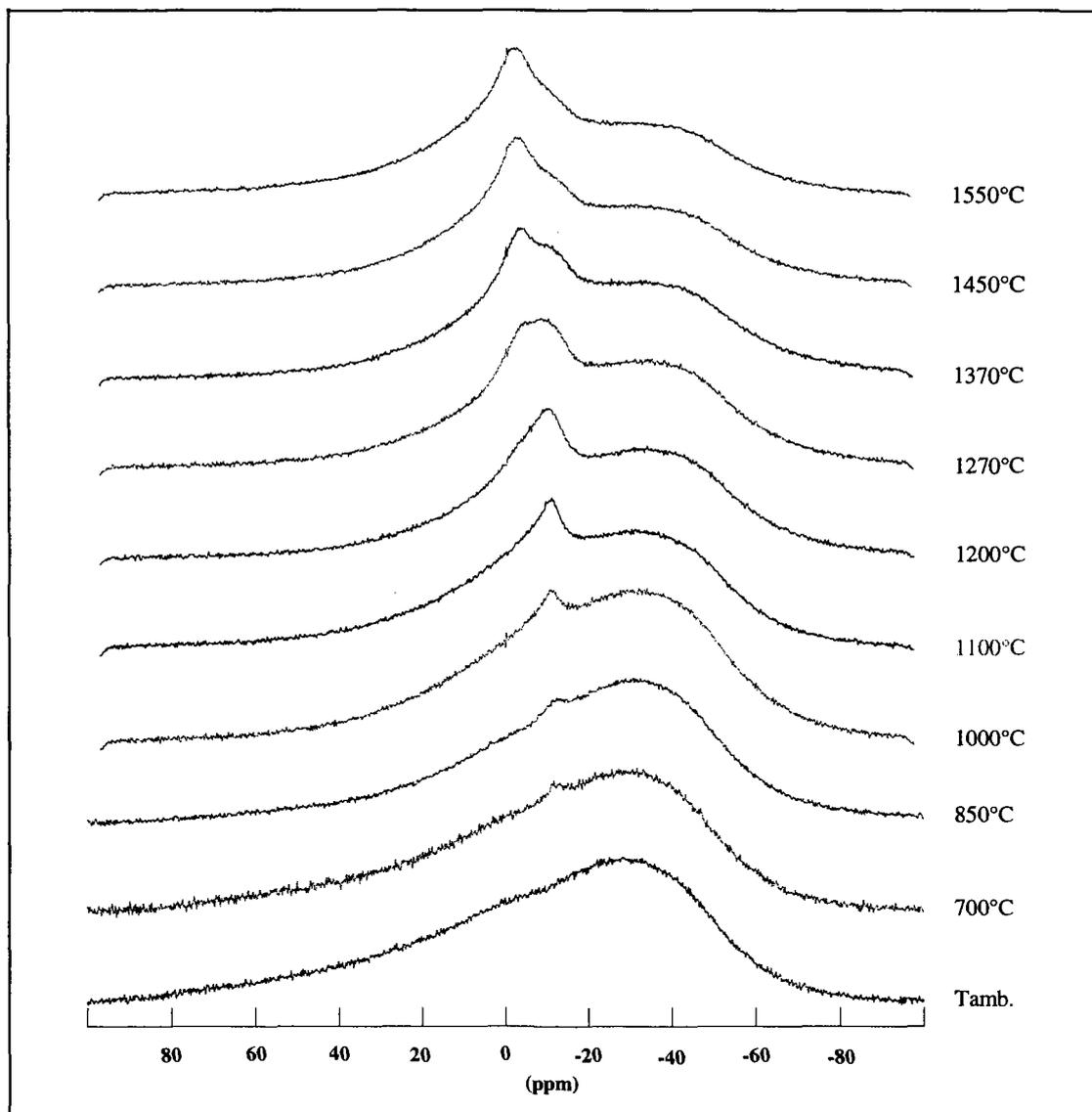


Figure III. 25 : Evolution en température du signal ^{11}B pour le verre 1 (9.4 T)

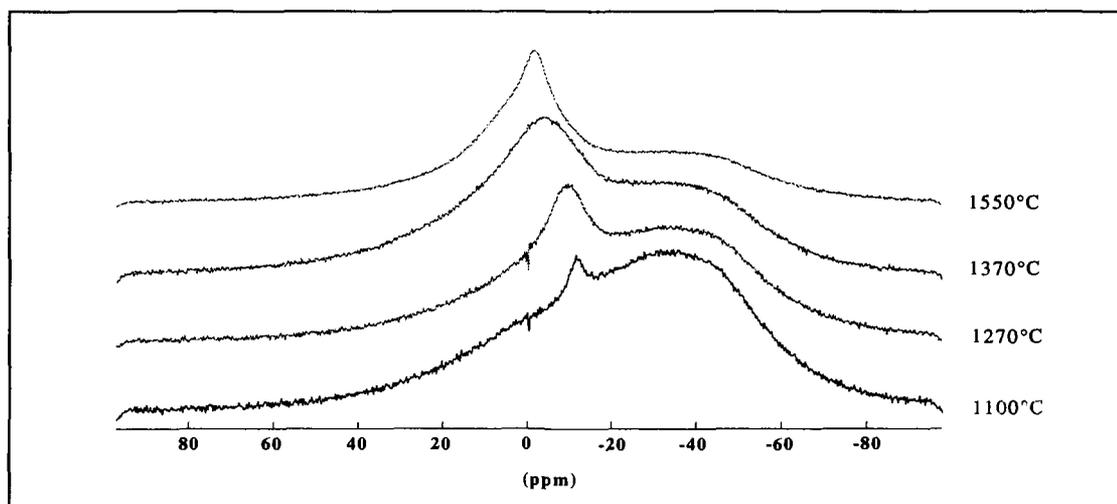


Figure III. 26 : Evolution en température du signal du creuset vide

Il apparaît vers 700 °C un pic relativement fin ($\Delta_{1/2} \sim 800$ Hz) à -11 ppm environ. D'après les résultats obtenus par Stebbins et al. [53], à partir de borates et borosilicates d'alcalins, ce pic peut être attribué, dans un premier temps, à un échange rapide entre les sites de bore en coordinence III et IV. Cependant, on constate sur la figure III.26 qu'il coïncide également parfaitement avec le signal du creuset, à cette température. En conséquence, nous ne pouvons aller plus loin dans nos interprétations du fait de la mauvaise lisibilité des spectres obtenus. A partir de 1100 °C, on observe néanmoins une contribution fine à -3 ppm qui élargit le pic du creuset (figure III.27). Ceci semble indiquer une évolution structurale du liquide vers une fraction de bore en coordinence III plus importante (figure III.28).

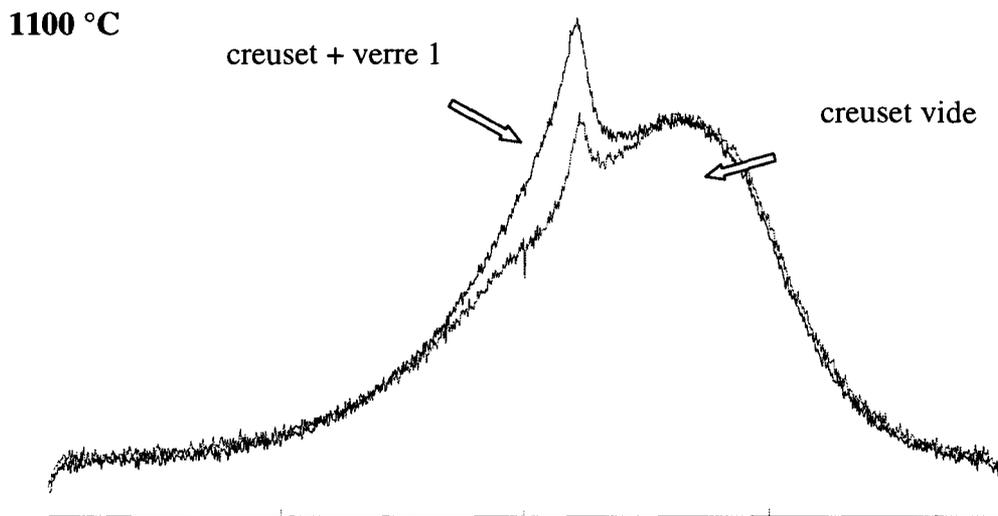


Figure III. 27 : Comparaison des spectres ^{11}B obtenus à 1100 °C, à partir d'un creuset vide et d'un creuset contenant le verre 1

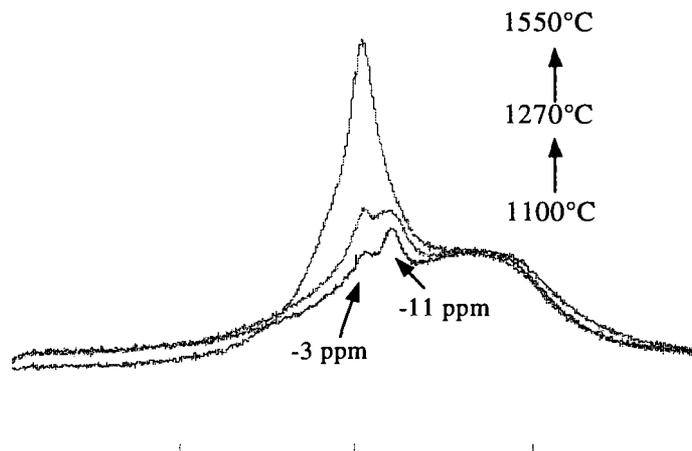


Figure III. 28 : Signal ^{11}B du verre 1 à 1100 °C, 1270 °C et 1550 °C

La réaction : $\text{BO}_4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{O}_{\text{non-pontant}}$ semble par ailleurs influencée par la nature des alcalins, comme le montre ci-dessous la comparaison des spectres obtenus à partir des verres 1 et 6 (DSX 300). Le bore en coordinence III ainsi formé pouvant s'associer, selon Stebbins et al., à un autre bore en coordinence III pour donner une molécule de B_2O_3 comparable à celle que l'on retrouve en phase gazeuse, on peut supposer que la nature des alcalins et leur présence simultanée dans un verre borosilicaté auront une forte influence sur la volatilité.

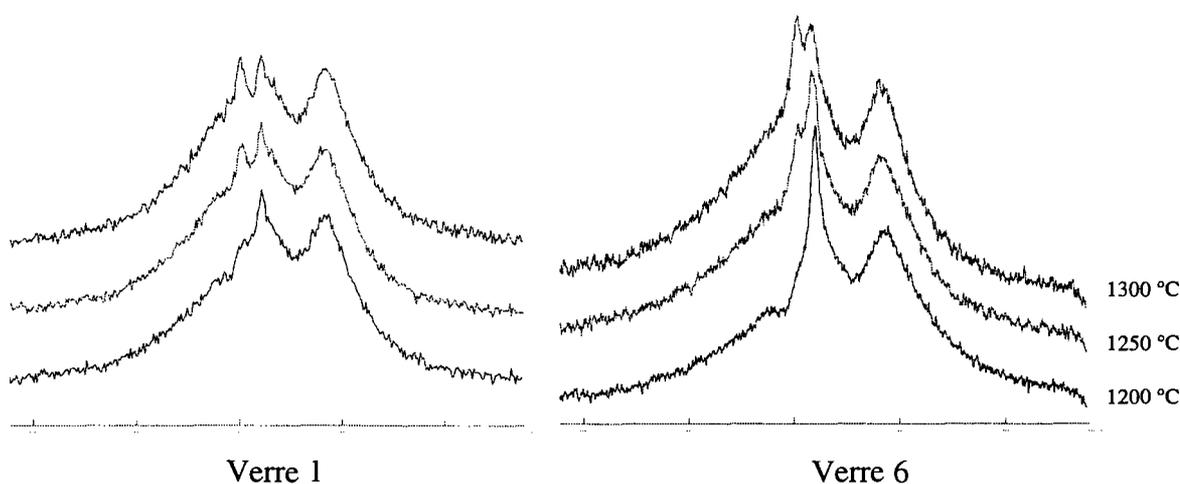


Figure III. 29: Comparaison des spectres obtenus en ^{11}B (DSX 300) aux mêmes températures (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C) pour les verres 1 et 6

III-3.3 RMN haute température de ^{23}Na

Les figures III.30 (verre 1), III.31 (verre 3) et III.32 (verre 9) présentent l'évolution en température des spectres obtenus par RMN de ^{23}Na , pour un champ de 9.4 T ($\nu(^{23}\text{Na})=105.8$ MHz). Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution molaire de NaCl .

Dans ces expériences, nous sommes aussi confrontés à un signal de sonde relativement large qui masque, à basse température, le signal de l'échantillon. La mobilité du sodium s'accroissant rapidement au cours du chauffage, le signal de l'échantillon devient néanmoins suffisamment fin pour être séparé du signal de sonde qui n'évolue pas avec la température.

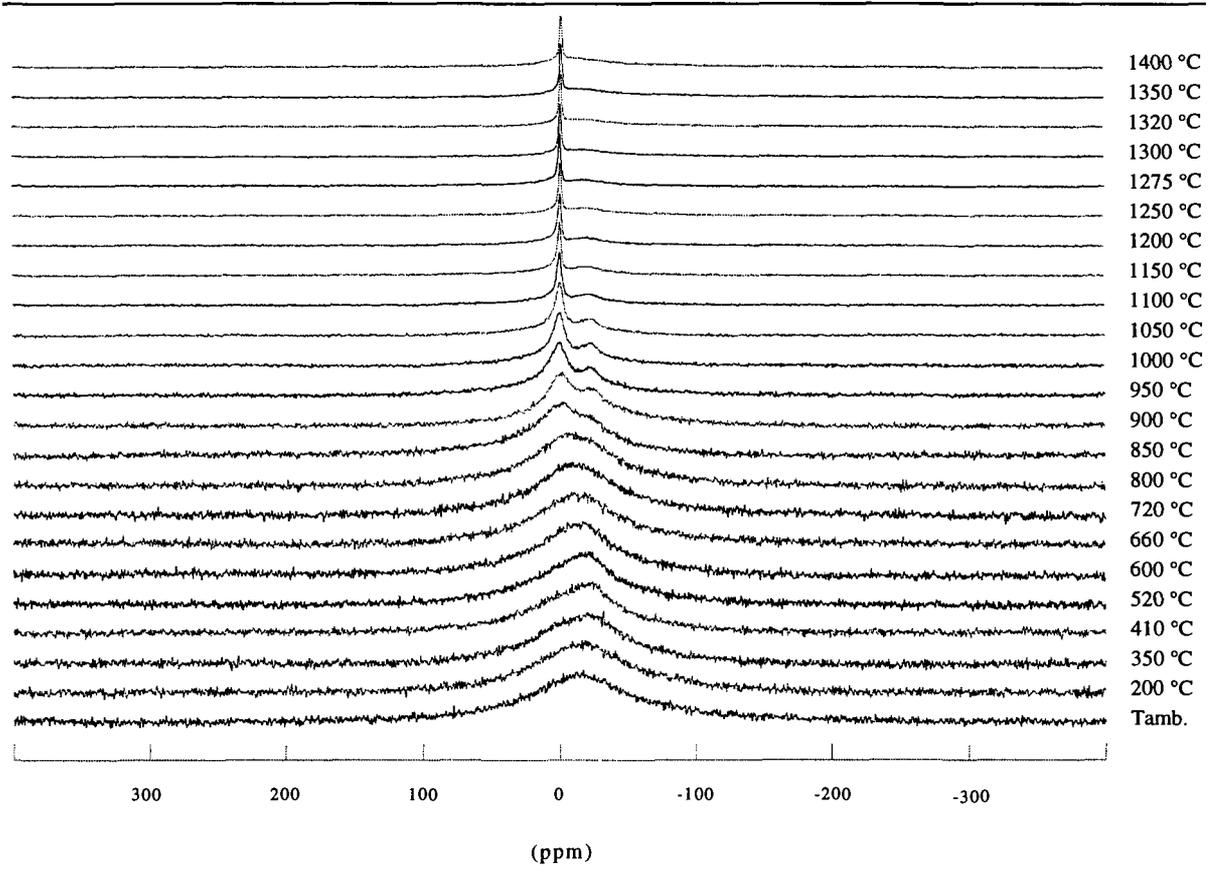


Figure III. 30 : Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 1 (9.4 T)

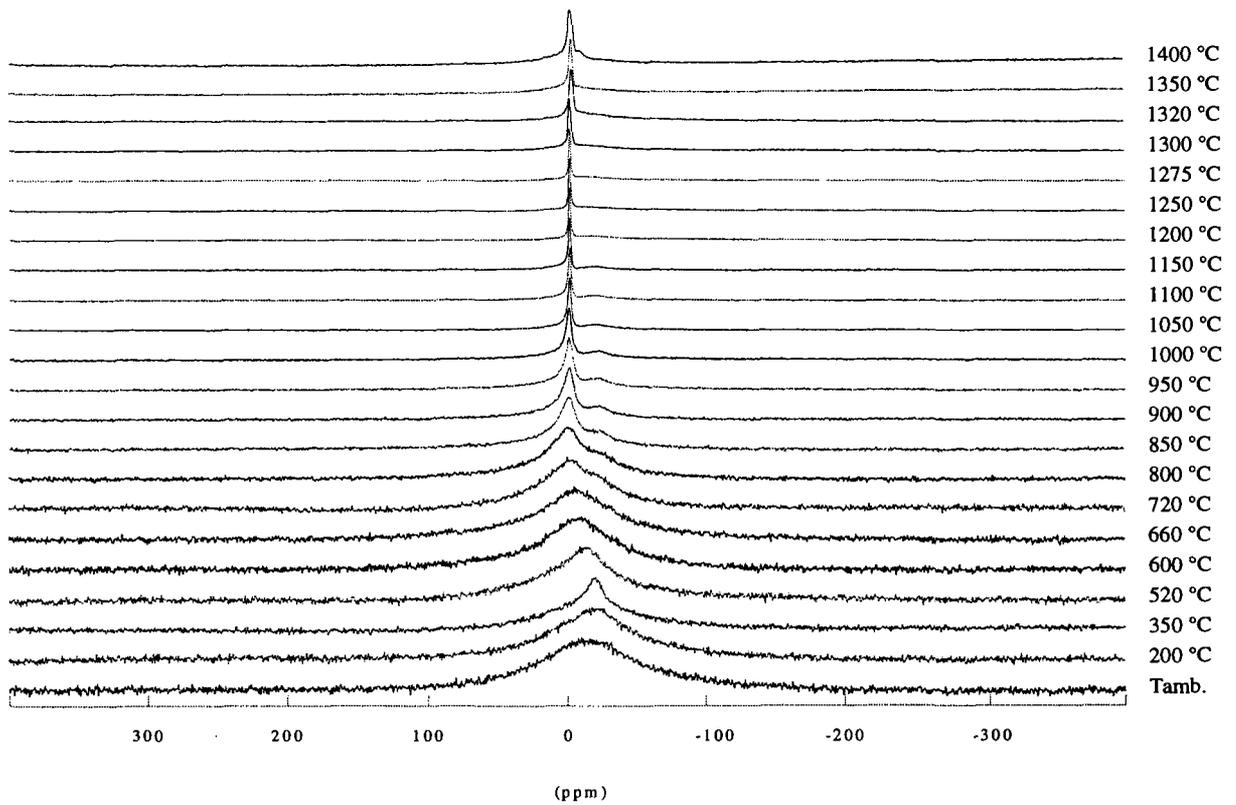


Figure III. 31: Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 3 (9.4 T)

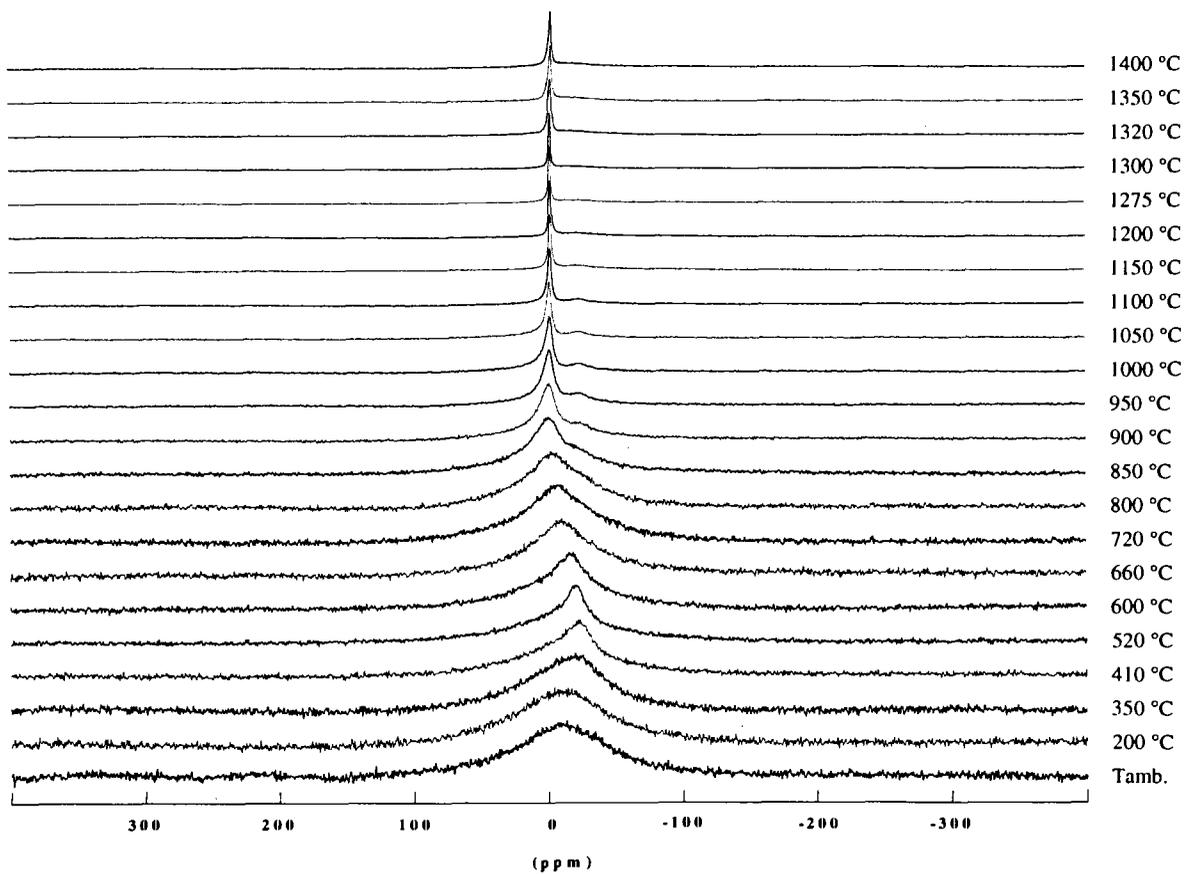


Figure III. 32: Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 9 (9.4 T)

Evolution du déplacement chimique

Quand la température augmente, on note une évolution du signal au voisinage de T_g (respectivement 558 °C, 518 °C et 519 °C pour les verres 1, 3 et 9). Cette évolution est plus nette dans le cas des verres 3 et 9. On constate une déformation du signal, large au départ (signal de sonde superposé à un signal élargi par le quadripolaire de second ordre), avec l'apparition dès 500 °C d'une contribution plus fine vers -10 ppm.

Les déplacements observés en fonction de la température sont du même type pour les trois verres (figure III.33) : le maximum de la raie se déplace d'abord vers les faibles déplacements chimiques (jusqu'à 500 °C), puis augmente jusqu'à 0 ppm ($T > T_g$). A partir de 900 °C, on obtient un signal fin dont la position varie très peu en température. On remarque toutefois une légère décroissance du déplacement chimique de 0 à -3 ppm.

A basse température, l'interprétation de l'évolution du déplacement chimique est assez complexe car les signaux sont fortement affectés par les interactions quadripolaires de second ordre (signaux très larges) et sont masqués par le signal de sonde.

Quand la température augmente, les mouvements des ions sodium affectent le couplage quadripolaire : on observe alors une modification de la raie statique (modification de sa forme, de sa largeur et de sa position). Le déplacement chimique nous informe sur la structure locale autour des cations. Des études récentes menées par RMN de ^{23}Na dans des oxydes fondus, notamment par A.M.Georges et al. ^[53bis] et Maekawa et al. ^[53ter], montrent une corrélation directe entre les déplacements chimiques du sodium et les distances moyennes des liaisons Na-O : quand $d(\text{Na-O})$ augmente, on observe une diminution du déplacement chimique. Cette augmentation de $d(\text{Na-O})$ est aussi directement reliée à une augmentation de la coordinence (coordinence 5 : $\delta \sim 23$ ppm, coordinence 9 : $\delta \sim -24$ ppm). La coordinence ainsi discutée est déterminée par rapport à une sphère, de rayon égal à 3 Å environ, à l'intérieur de laquelle on peut considérer que les oxygènes sont "liés" à Na : c'est la première sphère de coordinence. La corrélation empirique proposée par Maekawa et al, dans les systèmes aluminosilicatés : $d(\text{Na-O}) = 513 / (\delta + 197)$, nous permet d'estimer à partir des déplacements chimiques mesurés pour les verres 1, 3 et 9, des distances moyennes de liaison Na-O, comprises entre 2.6 et 2.64 Å, correspondant à des coordinences de l'ordre de 6 à 8.

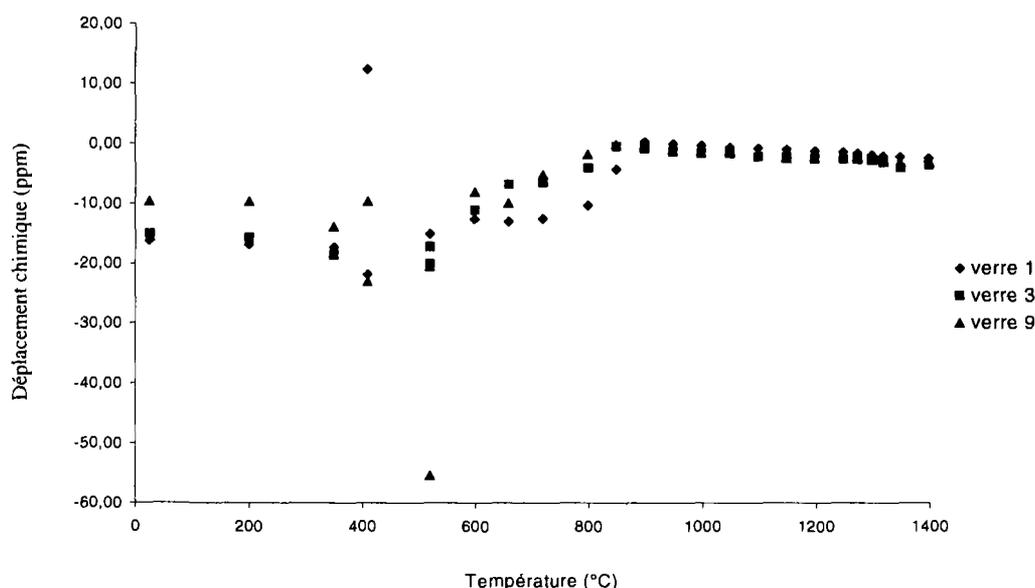


Figure III. 33 : Evolution du déplacement chimique de ^{23}Na pour les verres 1, 3 et 9

Evolution de la largeur de raie

La figure III.34 montre l'évolution en température de la largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$ des spectres ^{23}Na .

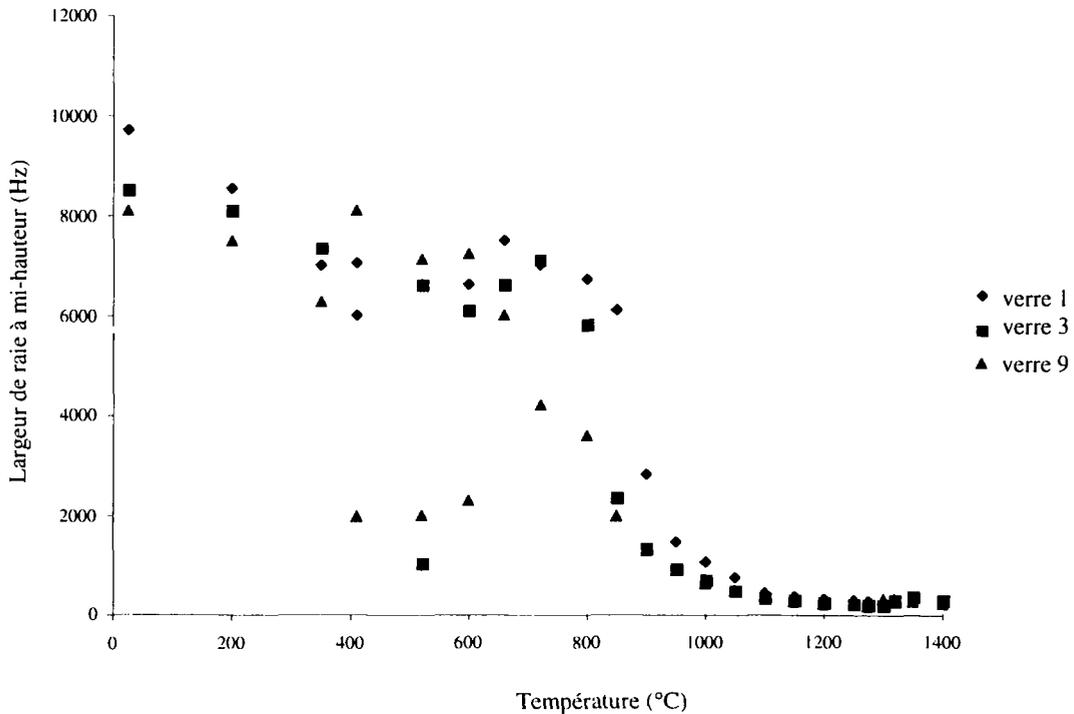


Figure III. 34: Evolution de la largeur de raie pour les verres 1, 3 et 9

Au dessus de 800°C, la largeur de raie évolue très rapidement. Les mouvements des ions sodium sont très rapides et toutes les interactions sont moyennées. On est alors dans un régime de très forte mobilité que l'on peut décrire par un comportement de type Arrhénius. Le tracé du $\log(1/\Delta_{1/2})$ en fonction de $10^4/T(\text{K})$, représenté sur la figure III.35, est en effet linéaire. On obtient une droite dont la pente nous donne une estimation de l'énergie d'activation E_a , caractérisant la dynamique du sodium : pour le verre 1, $E_a \cong 77$ kJ/mole, pour les verres 3 et 9, $E_a \cong 97$ kJ/mole. Enfin, comme nous le verrons à la fin du chapitre V, la largeur de raie donne aussi accès au temps de corrélation τ_c et aux temps de relaxation T_1 et T_2 , selon la relation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \pi \Delta_{1/2} \alpha \tau_c \quad \text{III. 30}$$

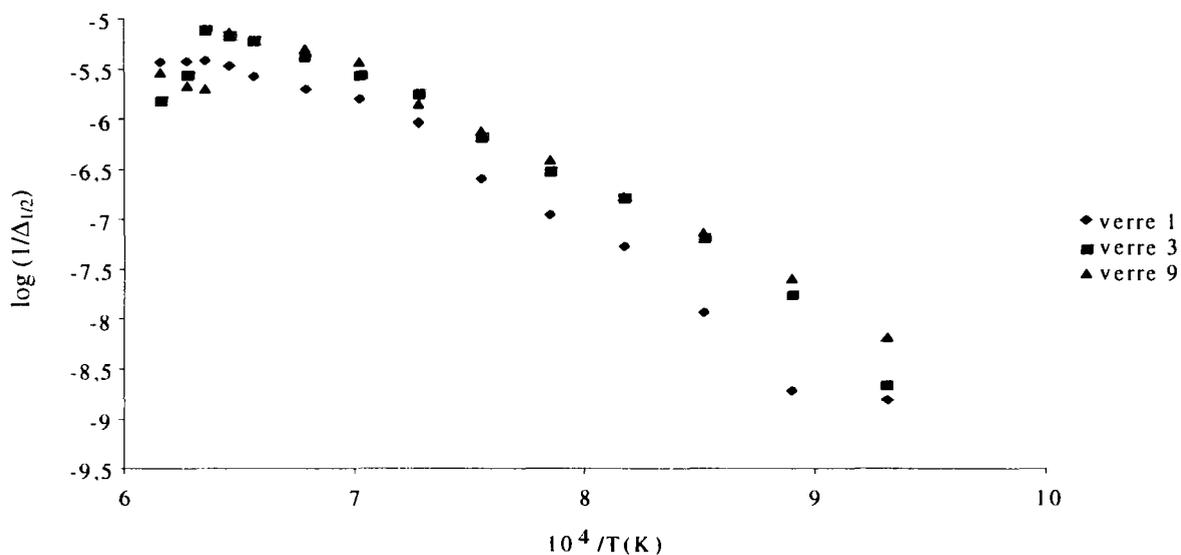


Figure III. 35: $\log(1/\Delta_{1/2})=f(10^4/T)$ - verres 1, 3 et 9

III-3.4 RMN haute température de ^7Li

Ces expériences ont été effectuées à 7 T ($\nu(^7\text{Li})=116.6$ MHz). Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution molaire de LiCl. L'évolution en température des spectres obtenus à partir des verres 6 et 9 est reportée respectivement sur les figures III.36 et III.37.

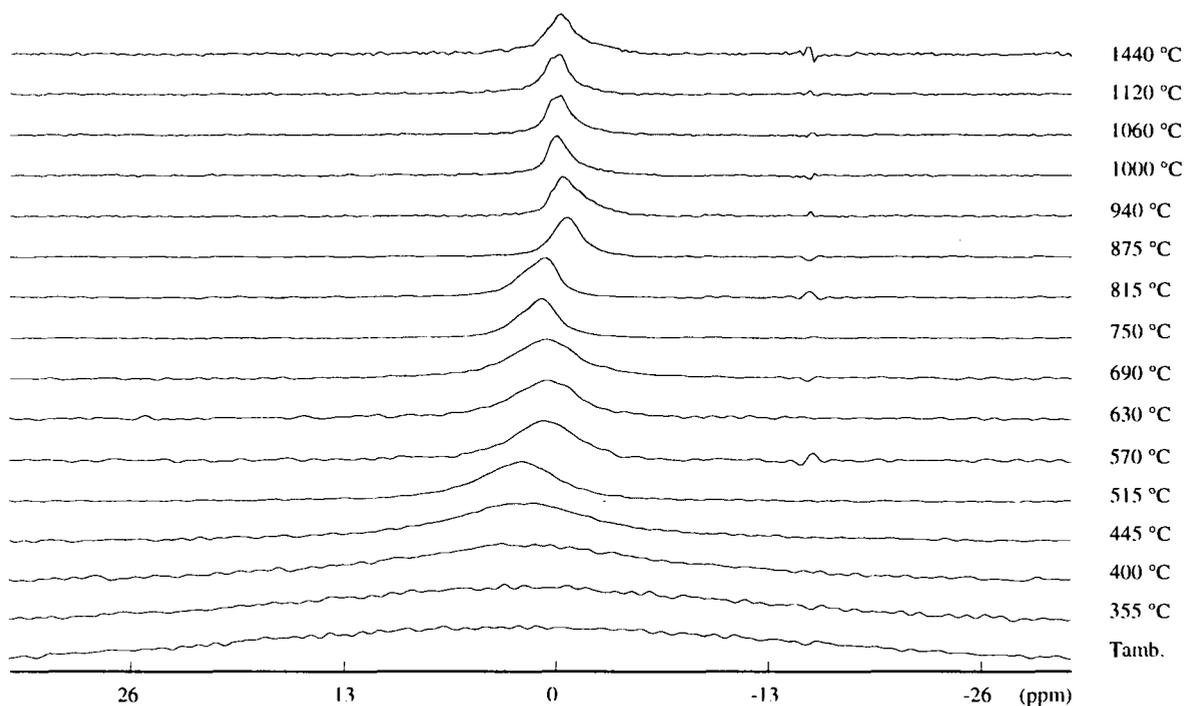


Figure III.36 : Evolution en température des spectres ^7Li , verre 6

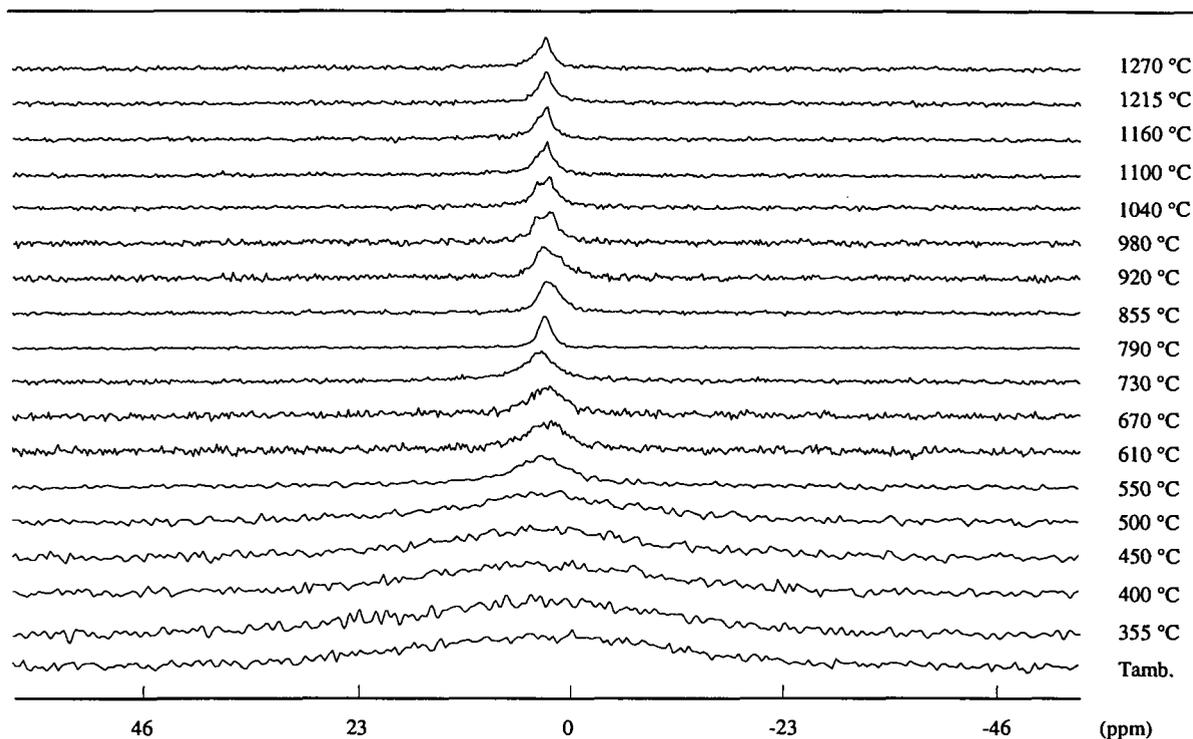


Figure III. 37: Evolution en température des spectres ${}^7\text{Li}$, verre 9

Il n'y a pas de signal de sonde en ${}^7\text{Li}$, aussi nous pouvons suivre le signal de l'échantillon dès la température ambiante.

A 25 °C, le signal observé correspond à la transition centrale. Les constantes de couplage mesurées en MAS à température ambiante sont beaucoup plus faibles que dans le cas du sodium. Les valeurs calculées sont de l'ordre de 200 kHz (comparées à 2.2 MHz pour le sodium). Les effets de second ordre sont donc négligeables.

Dès 500 °C, on observe par l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur et celle du déplacement chimique, un effet de la mobilité des ions lithium. La largeur de raie, par exemple, diminue puis augmente (figure III.38). Ceci peut vraisemblablement être corrélé à une diminution du couplage quadripolaire de premier ordre (les transitions satellites se "regroupant" dans la transition centrale).

A plus haute température, vers 750 °C, le signal est fin et correspond à une diffusion très rapide du lithium.

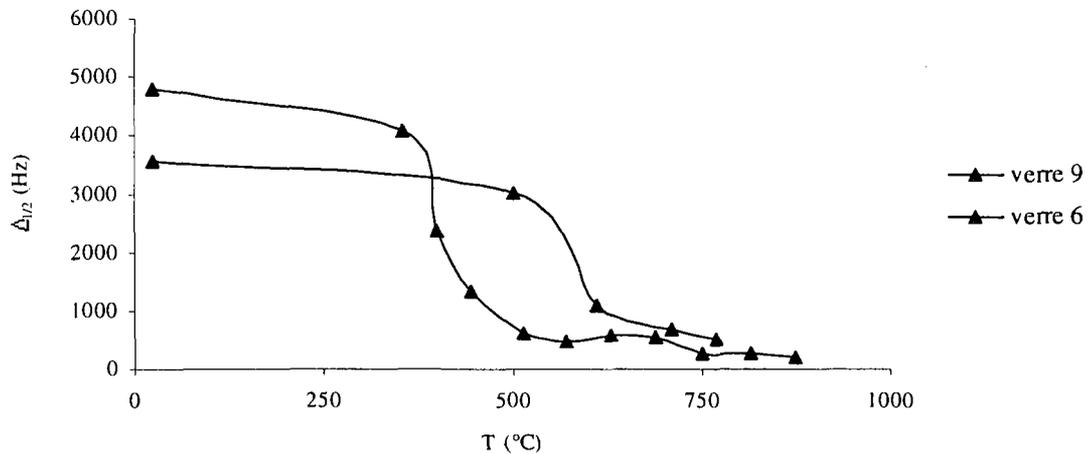


Figure III. 38 : Evolution en température de la largeur de raie, verres 6 et 9

Sur les figures III.36 et III.37, on observe enfin vers 850 °C l'apparition d'un second pic dont la largeur à mi-hauteur augmente avec la température. Ce signal est vraisemblablement émis par les gouttes de liquide qui se forment sur le bouchon du creuset, en raison d'un possible gradient thermique entre le bas et le haut du creuset.

III-4 Conclusion générale sur la structure des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire

A température ambiante, les résultats obtenus par Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide montrent que la matrice de base du verre de référence "eau-légère" est formée d'un seul réseau aluminoborosilicaté au sein duquel les alcalins ont principalement un rôle de formateur d'oxygènes non-pontants et le calcium un rôle de compensateur de charges. Dans ce système à 5 oxydes, la fraction de bore en coordinence IV est égale à 63 %. Une bonne estimation de cette valeur peut être obtenue à partir du modèle de Dell et al. En effet, on obtient $N_4=66\%$ en posant $R'=(M_2O+CaO)/(B_2O_3+Al_2O_3)$ et $K'=SiO_2/(B_2O_3+Al_2O_3)$ (pour les compositions étudiées : $R'=1.36$ et $K=3$). A taux d'alcalins constant, ce pourcentage et le nombre d'oxygènes non-pontants ($Q^3(0T)$ - aucune espèce silicatée du type $Q^2(OT)$ n'a été observée) ne semblent pas dépendre de la nature des modificateurs (M_2O) de réseau vitreux. A l'inverse, nos résultats montrent que le nombre de formateurs liés aux atomes de silicium ($Q^4(3T)$, $Q^4(1T)$) dépend fortement de la taille des alcalins présents. Quand celle-ci augmente, la rigidité du réseau augmente également (le pourcentage de $Q^4(3T)$ augmente au profit du pourcentage de $Q^4(1T)$).

A haute température, nous avons mis en évidence une forte augmentation de la mobilité des cations, Na et Li, au voisinage de la température de transition vitreuse. Au-dessus de 1100 °C, il apparaît une évolution de la coordinence du bore qui dépend de la nature et du nombre des alcalins présents dans les verres borosilicatés. Le bore en coordinence III semble devenir majoritaire, mais nous restons prudents dans nos observations du fait de la présence d'un important signal de sonde en bore et de son évolution avec la température.

A l'issue de cette première partie, on peut donc supposer que la volatilité de la matrice de base du verre R7T7 est influencée par la mobilité des alcalins. Au delà de la température d'élaboration de ce verre, notre étude révèle qu'il est nécessaire de prendre en compte un changement de structure.

Deuxième partie

LA VOLATILITE DES VERRES ET DES FONTES BOROSILICATES D'INTERET NUCLEAIRE

La température d'élaboration élevée (1100 °C) du verre de référence "Eau-Légère" entraîne le départ, dans l'atmosphère confinée du procédé de vitrification, de certains éléments. La maîtrise de cette évaporation non congruente nécessite la détermination d'une relation entre la composition du bain et la composition évaporée. Une connaissance précise des éléments présents en phase vapeur, des mouvements et des interactions chimiques dans la phase condensée est donc nécessaire.

Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé deux appareillages : un spectromètre de masse à haute température couplé à des cellules multiples d'effusion et un appareillage de Transpiration. Dans cette seconde partie, nous présentons ces deux techniques d'analyse et rendons compte des résultats obtenus à partir de chacune d'entre elles.

CHAPITRE IV
SPECTROMETRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE
ET CELLULE MULTIPLE D'EFFUSION

IV-1 Introduction

Les premières investigations par Spectrométrie de Masse à haute température ont été menées en 1953 par Honig ^[54]. A cette époque, le matériau s'évaporait directement d'une surface libre vers la source d'ions du spectromètre et l'absence de conditions d'équilibre rendait incertaine la détermination des grandeurs recherchées. Pour mesurer, à l'équilibre, l'enthalpie de sublimation du carbone, Chupka et Inghram ^[55] eurent alors l'idée, en 1954, de coupler une cellule d'effusion de Knudsen à un spectromètre. Depuis cette date, le nombre de systèmes étudiés ^[56, 57] n'a cessé de se multiplier car cette technique présente l'avantage de pouvoir réunir simultanément les trois conditions suivantes :

- 1. Le chauffage d'un matériau dans une cellule de Knudsen permet d'obtenir l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée.*
- 2. L'analyse par Spectrométrie de Masse du jet moléculaire issu de la cellule permet l'identification des différentes espèces de la phase gazeuse et la mesure de leur pression partielle.*
- 3. L'étude des pressions partielles en fonction de la température de la cellule permet de déterminer certaines grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le matériau étudié (activités, enthalpie de réaction, enthalpie de formation...).*

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement cette technique et déterminons l'influence des alcalins (Na_2O , Li_2O) sur les pressions de vapeur et le comportement en température (propriétés thermodynamiques) des verres numérotés de 1 à 6. L'influence du césium n'a pu être déterminée en raison de sa forte pression de vapeur dans la gamme de température étudiée.

IV-2 Description du montage expérimental

L'ensemble expérimental, utilisé au DPE/SPCP, comporte quatre parties (figure IV.2) :

1. une enceinte ultravide fixe
2. une enceinte ultravide mobile
3. un four
4. un spectromètre de masse quadripolaire.

L'enceinte ultravide fixe renferme le four et les cellules d'effusion. Le four utilisé est un four à effet Joule (résistor en tungstène). Il permet de porter à 2000 °C, sous une pression de 10^{-7} - 10^{-8} mbar, les cellules d'effusion placées dans un bloc en tantale. Ce bloc assure l'homogénéité des températures et peut contenir simultanément quatre cellules (voir figure IV.1). L'ensemble bloc cellules multiples-résistor est fixé sur une table mobile XY. Il est coiffé par une boîte en tantale garnie intérieurement de feuilles de tungstène picotées qui assurent la fonction d'écran thermique. Le refroidissement du four est réalisé au moyen d'une "boîte à eau" fixée sur la partie inférieure de l'enceinte. Une commande motorisée pas-à-pas permet de positionner à 10^{-5} m près l'orifice d'effusion d'une cellule (Ø_{int} : 1 mm) par rapport à l'axe vertical des diaphragmes de collimation (celui de la boîte tantale : 10 mm de diamètre - et celui de la boîte à eau : 0.8 mm de diamètre). La température dans les creusets est suivie par un thermocouple en tungstène-rhénium placé au fond du bloc cellules multiples. Un hublot disposé à la partie supérieure de l'enceinte mobile permet également de mesurer la température par pyrométrie à disparition de filament (la cellule d'effusion se comportant comme un corps noir).

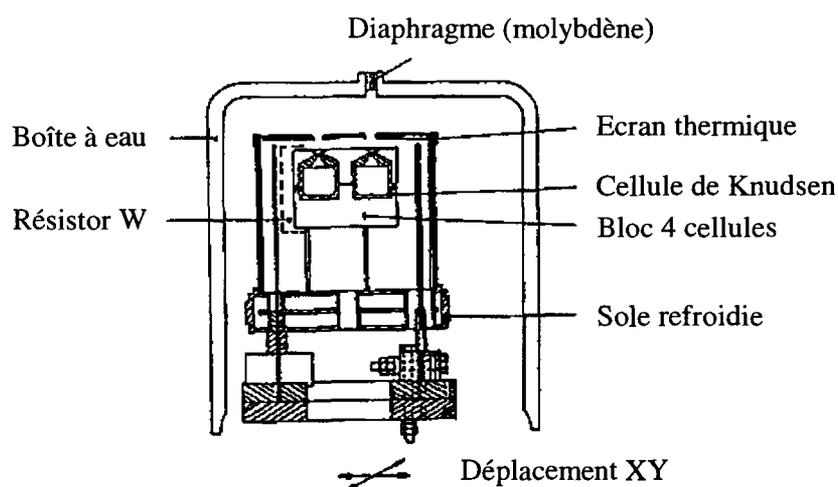


Figure IV. 1 : Four pour cellules multiples et bloc cellules à 4 compartiments

L'enceinte ultravide mobile comprend deux parties : la chambre d'ionisation du jet moléculaire et la sonde quadripolaire du spectromètre de masse (marque Nermag, modèle R10-10, gamme de masse 1-1000 UMA). Un dispositif de levage électromécanique permet de faire monter ou descendre l'ensemble de cette enceinte pour pouvoir intervenir au niveau du four ou des creusets. Avant chaque rupture de vide dans l'enceinte, un vérin électrique motorisé et une vanne électropneumatique permettent la translation horizontale et l'isolement de la sonde quadripolaire. Pour plus d'informations sur ce dispositif expérimental (groupes de pompage, commandes d'asservissement, informatique...), le lecteur pourra se rapporter à la thèse de P. Gardie ^[58].

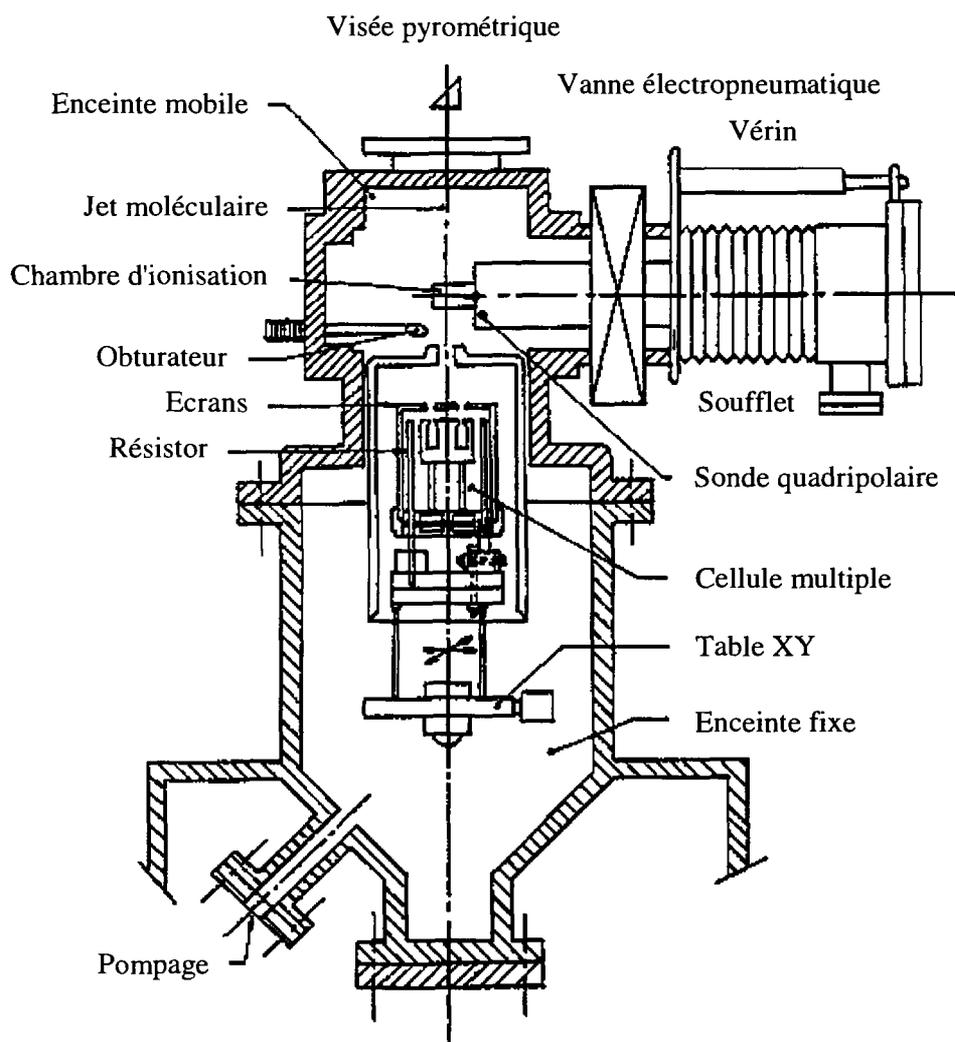


Figure IV. 2 : Ensemble expérimental - spectromètre de masse à haute température

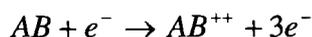
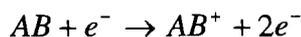
IV-3 Analyse des éléments volatils

IV-3.1 *principe*

Les constituants de la phase gazeuse, en équilibre avec la phase condensée, sortent de la cellule d'effusion sous la forme d'un jet moléculaire. Ce jet est ensuite collimaté par plusieurs diaphragmes jusqu'à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, où il est ionisé par bombardement électronique. Les ions formés sont séparés par un champ électrique à haute fréquence, en fonction de leur rapport masse/charge, et sont détectés par une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons secondaires. Un obturateur, placé entre la cellule d'effusion et la chambre d'ionisation, permet de faire la différence entre ces ions et ceux de même rapport masse/charge provenant de l'atmosphère résiduelle (signal parasite).

L'interaction d'un électron avec une molécule AB peut conduire, selon l'énergie d'ionisation utilisée, à un processus :

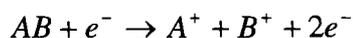
- d'ionisation (simple ou double)



- de fragmentation



ou à la création d'une paire d'ions



Pour s'affranchir des ions formés par fragmentation, on utilise en général une énergie d'ionisation supérieure de quelques eV seulement au potentiel d'ionisation des molécules AB .

L'identification des espèces volatiles (AB) s'effectue à partir de la masse des ions collectés (A^+ , AB^+ ou AB^{++}), de leur distribution isotopique et de leur potentiel d'apparition. Elle tient compte également de la variation de l'efficacité d'ionisation (voir section efficace d'une molécule p.77) en fonction de l'énergie des électrons ionisants.

IV-3.2 état des connaissances

A la fin des années 90, plusieurs verres borosilicatés ^[59-66] ont été étudiés à 1100 K par Spectrométrie de Masse à haute température couplée à des cellules multiples d'effusion de Knudsen. Ces expériences révèlent la présence en phase vapeur de :

- $RBO_2 (g)$ et $R_2(BO_2)_2 (g)$ au-dessus des verres de composition $R_2O-B_2O_3-3SiO_2$ ($R=Na, Li, K, Rb, Cs$) dont le rapport molaire R_2O/B_2O_3 est inférieur ou égal à 1. L'identification de ces espèces résulte de l'observation des ions R^+ , RBO_2^+ , $R_2BO_2^+$, RO^+ , B^+ , formés sous l'impact d'un faisceau d'électrons de 53 eV (énergie nécessaire pour recueillir l'intensité maximale des ions), et de la comparaison systématique de leur courbe d'ionisation efficace avec celles de corps purs. Au-dessus de $Na_2O-B_2O_3-3SiO_2$ par exemple, on constate sur la figure IV.3 que la courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ (potentiel d'ionisation : 4.7 eV) est similaire à celle de l'ion Na^+ observé au-dessus de $NaBO_2 (s)$. Ces deux courbes présentent une cassure à 10.1 eV qui correspond à la fragmentation de $NaBO_2 (g)$. Sous l'impact d'un faisceau d'électrons de 53 eV, l'ion Na^+ observé au-dessus de $Na_2O-B_2O_3-3SiO_2$ provient donc bien de $NaBO_2 (g)$ (par fragmentation).

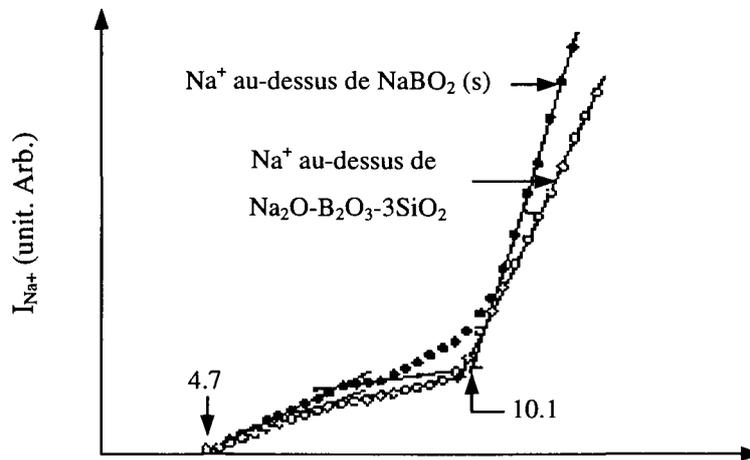


Figure IV. 3 : Courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ , d'après [62]

- $NaBO_2 (g)$, $R'BO_2 (g)$, $Na_2(BO_2)_2(g)$ et $NaR'(BO_2)_2 (g)$ (à l'exception de $NaLi(BO_2)_2 (g)$) au-dessus des verres de composition $xNa_2O-yR'_2O-B_2O_3-3SiO_2$ ($R'=Li, K, Rb, Cs$) dont le rapport molaire $(x+y)/B_2O_3$ est inférieur ou égal à 1. L'identification de $NaR'(BO_2)_2 (g)$ résulte de l'observation de l'ion $NaR'BO_2^+$. Lorsque le rapport molaire

$(x+y)/B_2O_3$ est supérieur à 1, on constate sur la figure IV.4, pendant les premiers instants de chauffage, que la courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ ne présente plus de cassure à 10.1 eV et que le potentiel d'apparition de cet ion est égal à 5.1 eV. Dans ce cas, l'ion Na^+ provient de $NaBO_2(g)$ par création d'une paire d'ions et de $Na(g)$ par simple ionisation. Pour des temps de chauffage supérieurs à 180 minutes, la courbe d'ionisation efficace de Na^+ redevient similaire à celle de $NaBO_2(s)$; l'ion Na^+ est, à nouveau, issu de la fragmentation de $NaBO_2(g)$. Selon Asano et al., cette influence du temps est due à un changement de composition de la surface du verre. Pour expliquer la vaporisation préférentielle de $Na(g)$, ils considèrent l'énergie de dissociation de la liaison $R-BO_2$. Lorsque deux alcalins sont présents simultanément dans un verre borosilicaté, c'est celui dont l'énergie de dissociation est la plus faible (voir figure IV.5) qui se vaporisera sous forme métallique. On comprend ainsi, pourquoi seul le sodium se vaporise sous forme métallique au-dessus des verres de composition $Na_2O-R'_2O-B_2O_3-3SiO_2$ et non pas les autres alcalins (R').

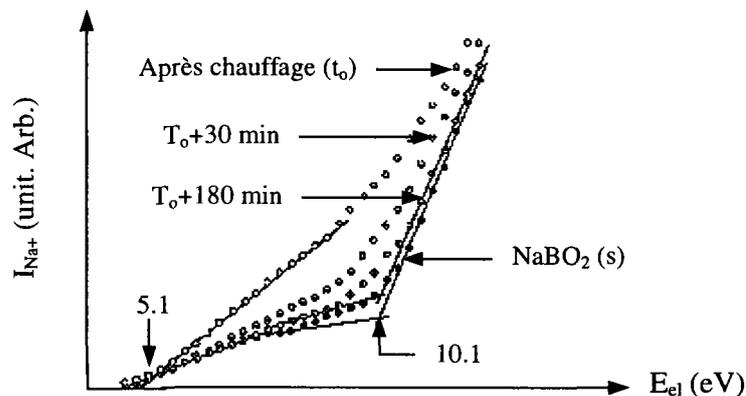


Figure IV. 4 : Courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ au-dessus de $Na_2O-0.15R'_2O-B_2O_3-3SiO_2$, d'après [62]

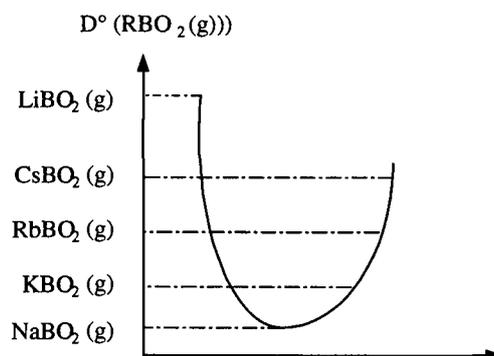


Figure IV. 5 : Energie de dissociation de la liaison $R-BO_2$, schéma d'après [61]

IV-3.3 résultats

Le tableau IV.1 présente les ions observés au-dessus des verres numérotés de 1 à 6 (aucune espèce ionique à base de silicium, de calcium ou d'aluminium n'a été observée). Pour observer simultanément tous ces ions sans quitter le régime moléculaire établi par les cellules d'effusion de Knudsen, il est nécessaire de travailler entre 780 °C et 830 °C. Dans ce domaine de température, les ions NaO^+ , LiO^+ et B^+ ont une très faible intensité. C'est la raison pour laquelle, ils n'ont pas pu être détectés par le spectromètre de masse quadripolaire que nous avons utilisé. Seul un spectromètre de masse à secteurs magnétiques, comparable à celui utilisé dans la littérature, aurait pu nous permettre de faire cette observation. Ce type d'appareillage possède en effet un meilleur pouvoir de résolution.

Verre	Ions
1	Na^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+
2	Na^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+ , Li^+
3	Na^+ , NaBO_2^+ , Li^+
4	Na^+ , NaBO_2^+ , Li^+ , LiBO_2^+
5	Na^+ , NaBO_2^+ , Li^+ , LiBO_2^+
6	Li^+ , LiBO_2^+

Tableau IV. 1 : Ions observés au-dessus des verres numérotés de 1 à 6

A l'issue de cette phase d'observation, nous avons recherché à 780 °C la courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ au-dessus de NaBO_2 (s). Cette courbe est illustrée sur la figure IV.6. Par rapport à la courbe d'ionisation efficace représentée sur la figure IV.3, on constate que sa courbure est différente et qu'elle ne présente pas de cassure à 10.1 eV. Pour tenter d'expliquer cette différence, nous avons tracé à température ambiante la courbe d'ionisation efficace de l'ion H_2O^+ (provenant de l'atmosphère résiduelle) en utilisant deux spectromètres de masse différents (le spectromètre de masse quadripolaire utilisé auparavant et un spectromètre de masse à secteurs magnétiques également présent au DPE/SPCP, figures IV.7 et IV-8).

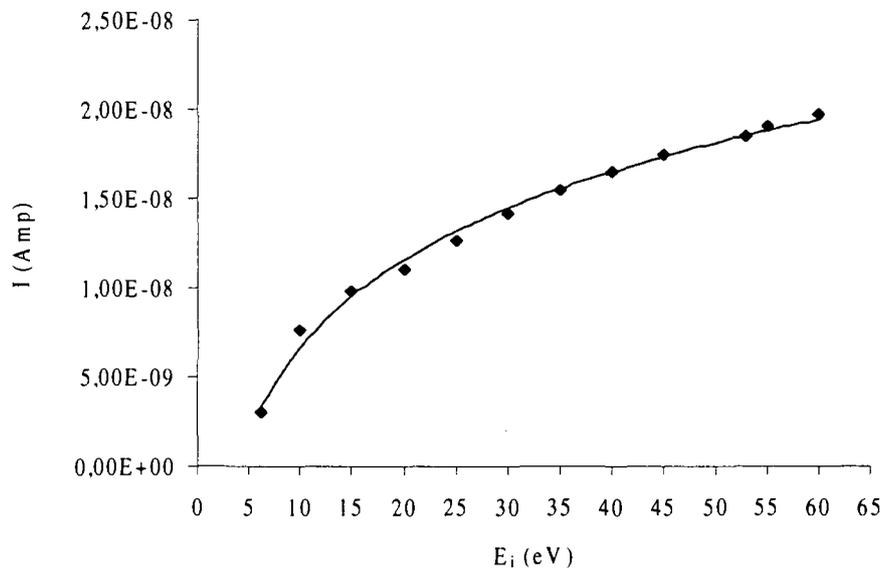


Figure IV. 6 : Courbe d'ionisation efficace de Na^+ à 780 °C

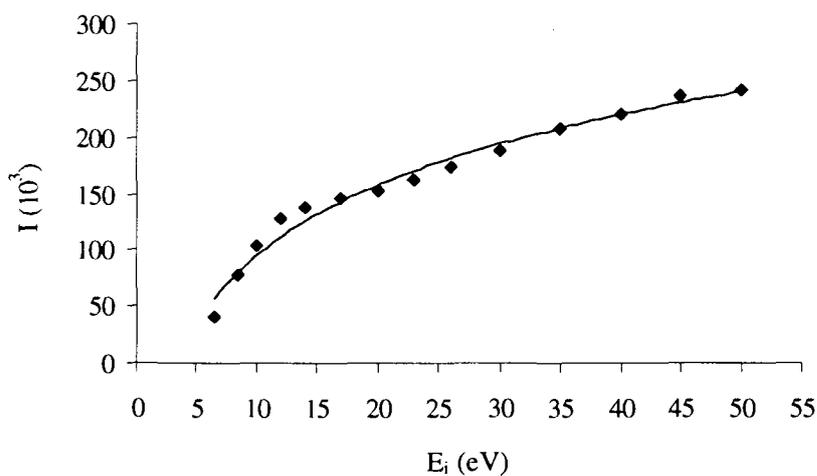


Figure IV. 7 : Courbe d'ionisation efficace de H_2O^+ , spectromètre quadripolaire

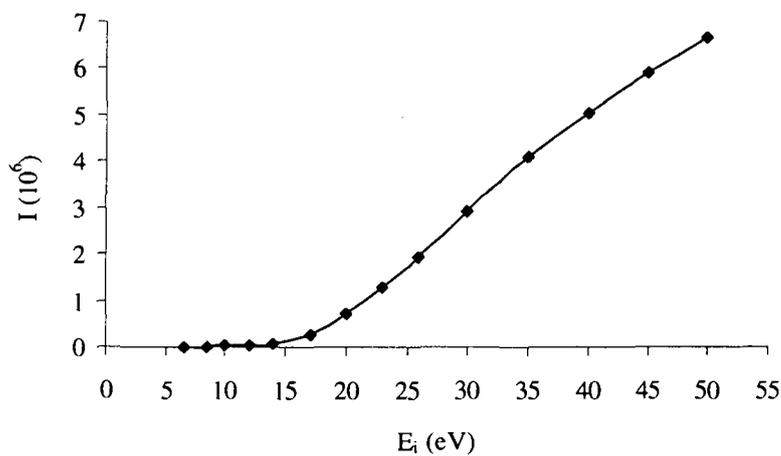


Figure IV. 8 : Courbe d'ionisation efficace de H_2O^+ , spectromètre à secteurs magnétiques

Ces expériences nous ont permis de montrer que les courbes d'ionisation efficace obtenues avec la sonde quadripolaire présentaient toujours la même forme, quelle que soit la masse de l'ion étudié. En conséquence, l'appareil sur lequel nous avons travaillé ne nous a pas permis de déterminer l'origine moléculaire des ions observés et encore moins de vérifier la présence éventuelle de Na (g). Pour poursuivre notre étude nous avons donc utilisé la même énergie d'ionisation que celle utilisée par Asano et al. (53 eV) et supposé les correspondances suivantes.

Ion	Espèce gazeuse
Na ⁺	NaBO ₂ (g)
NaBO ₂ ⁺	NaBO ₂ (g)
Na ₂ BO ₂ ⁺	Na ₂ (BO ₂) ₂ (g)
Li ⁺	LiBO ₂ (g)
LiBO ₂ ⁺	LiBO ₂ (g)
Li ₂ BO ₂ ⁺	Li ₂ (BO ₂) ₂ (g)

Tableau IV. 2 : Nature des espèces volatiles au-dessus des verres numérotés de 1 à 6

La présence en phase vapeur de sodium sous forme métallique a été négligée car l'ensemble des verres que nous avons étudié ont un rapport (Na₂O+Li₂O)/(B₂O₃+Al₂O₃) égal à 0.92. Dans ce rapport, il est nécessaire de prendre en considération la fraction molaire de Al₂O₃ car une partie des cations Na et Li compensent les charges négatives des tétraèdres AlO_4^- . A l'inverse, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la fraction molaire de CaO, comme on a pu le voir en RMN, car le calcium n'est pas volatil entre 780 °C et 830 °C.

IV-4 Pressions partielles

IV-4.1 principe

En régime moléculaire, on détermine la pression partielle ^[67] d'une espèce i (g), à la température T, à partir de la mesure du courant d'ions $I_{i,j}$ qui lui correspond par la relation :

$$P_i = \frac{1}{I_e^- G \eta_i \sigma_i} \sum_j \frac{I_{i,j} T}{\gamma_{i,j} f_{i,j}} \quad (IV. 1)$$

j : ion associé à l'espèce i

I_e^- : courant d'électrons ionisants

G : facteur géométrique de l'appareil

η_i : transmission du spectromètre de masse

$f_{i,j}$: abondance isotopique (grandeur relative à l'ion considéré)

$\gamma_{i,j}$: rendement du détecteur ($\gamma_{i,j} \approx M_j^{-1/2}$ [68])

σ_i : section efficace d'ionisation. La section efficace d'ionisation d'un atome (proportionnelle à la probabilité pour qu'un électron arrache un électron à un atome) est une grandeur que l'on trouve facilement dans la littérature. Pour des énergies d'ionisation comprises entre 0 et 220 eV, on pourra par exemple se référer aux valeurs données par Mann [69]. La relation développée par Otvos et Stevenson [70], dite relation d'additivité ($\sigma_{Molécule} = \sum \sigma_{atomes}$), ou celle développée par Kordis et Gingerich [71] ($\sigma_{M.} = 0.75 \sum \sigma_{ato.}$) permettent de relier la section efficace d'une molécule à celle de ses atomes. Plusieurs exemples d'application de la première relation sont donnés dans les références 72, 73 et 74. La figure suivante illustre la variation de la section efficace totale d'ionisation, en fonction de l'énergie des électrons, pour l'azote moléculaire [75]. A partir du seuil d'ionisation, la section efficace croît en fonction de l'énergie des électrons, puis passe par un maximum pour une énergie d'environ 5 à 10 fois le potentiel d'ionisation, et finalement décroît aux grandes énergies. Pour les molécules courantes (potentiel d'ionisation d'environ 10 eV), le maximum de la courbe est situé entre 50 et 100 eV (5 à 10 fois le potentiel d'ionisation). On se place généralement dans ce domaine d'énergie pour l'analyse, afin d'avoir une sensibilité maximum (dans cette étude nous avons choisi une énergie de 53 eV).

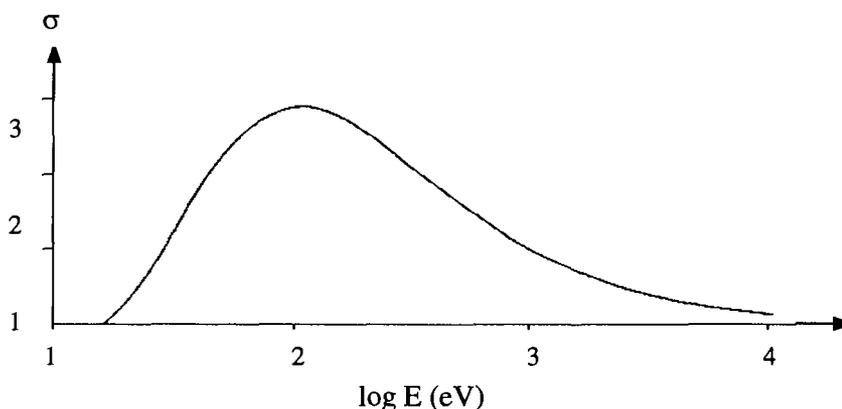


Figure IV. 9 : Section efficace totale d'ionisation pour l'azote moléculaire, d'après [75]

Si l'interaction d'un électron avec une molécule i conduit à la formation d'un seul ion j , la relation IV.1 peut s'écrire :

$$P_i = \frac{I_{i,j}T}{A_i \sigma_i \gamma_{i,j} f_{i,j}} \quad (IV. 2)$$

où A_i correspond au produit $I_e^- G \eta_i$. Cette relation permet d'une façon directe et précise de calculer l'activité de i (voir IV.22), au sein d'un mélange, si A_i demeure constant durant l'expérience. Pour vérifier cette condition, on effectue en général un étalonnage du spectromètre de masse.

Etalonnage relatif

Les deux méthodes suivantes ^[76] sont généralement utilisées pour réaliser ce type d'étalonnage :

- La première consiste à évaporer un élément S dont on connaît la pression de vapeur P_S . Le facteur A est alors égal à :

$$A = \frac{I_S T}{P_S \sigma \gamma f} \quad (IV. 3)$$

- Connaissant la constante d'équilibre $K_p = \frac{P_S^2}{P_S}$ de la réaction :



la seconde méthode consiste à calculer A à partir de la relation :

$$A = \frac{I_S^2 \sigma_{S_2}}{I_{S_2} \sigma_S^2} \left(\frac{\gamma_{S_2} f_{S_2}}{\gamma_S^2 f_S^2} \right) T \frac{1}{K_p} \quad (IV. 4)$$

Dans cette relation A est supposé constant. Il est donc nécessaire de vérifier, avant toute application, que l'appareil ne présente pas de discrimination de masse. Compte tenu de la précision sur les valeurs des sections efficaces d'ionisation, ce facteur A est au mieux connu à 10 % près.

Etalonnage absolu

Le nombre de molécules d'un gaz placé dans une enceinte à la température T qui frappent une surface s de la paroi par unité de temps est donné par la relation :

$$\nu = \frac{1}{4} \rho \bar{c} s \quad (IV. 5)$$

ρ : nombre de molécules par cm^3

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} : \text{vélocité moyenne des molécules}$$

En remplaçant ρ par $\frac{P}{RT}$ dans l'équation IV.5, on obtient :

$$\nu = \frac{Ps}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (IV. 6)$$

Considérons le cas où s représente la surface d'un petit orifice faisant communiquer la cellule de Knudsen avec une deuxième enceinte où l'on suppose la pression extrêmement faible. Si la surface s est petite par rapport à la surface S de la phase condensée et si le diamètre de l'orifice d est inférieur au libre parcours moyen des molécules dans la cellule, le nombre ν est égal au nombre de molécules N qui diffusent par l'orifice. On a donc pendant un temps t :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{Ps}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (IV. 7)$$

Cette équation n'est applicable que si l'épaisseur e de l'orifice est très inférieure au diamètre d ; si le rapport $\frac{e}{d}$ n'est pas négligeable, un facteur de correction k (facteur de Clausing [77]) doit être appliqué (équation de Hertz-Knudsen [78]) :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{Ps k}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (IV. 8)$$

En remplaçant P par l'expression IV.2, on obtient finalement :

$$\Delta m_i = \frac{s k M_i^{1/2}}{A_i \sigma_i (2\pi R)^{1/2}} \sum_j \frac{I_{i,j} T^{1/2}}{\gamma_{i,j} f_{i,j}} dt \quad (IV. 9)$$

Le facteur A qui caractérise l'appareillage peut donc être calculé à partir d'une perte de poids de la cellule ou d'une analyse chimique des condensats. C'est le but de l'étalonnage absolu.

Détermination du facteur A

Lorsque le libre parcours moyen des molécules diminue, le flux de vapeur change de régime ^[79]. Il passe progressivement d'un régime moléculaire à un régime hydrodynamique. La limite entre ces deux régimes est caractérisée par un changement de pente de la droite représentant le $\log(P)$ en fonction de $1/T$. Au delà de cette limite, l'équation de Hertz-Knudsen n'est plus valide car elle sous-estime la pression de vapeur. **Le domaine d'application de l'équation IV.1 et par conséquent celui des trois méthodes précédentes est donc limité par la condition d'écoulement en régime moléculaire au niveau de l'orifice d'effusion de la cellule** ($P < 3.6/r$ ^[80] en général $P < 10$ Pa, P : pression dans la cellule exprimée, r : rayon de l'orifice exprimé en mm).

Le facteur A qui caractérise notre appareillage a été déterminé par la première méthode d'étalonnage. Trois échantillons différents (Cu, Ag, Pb) ont été utilisés. Pour chacun des ions observés Cu^{++} , Ag^+ et Pb^+ , nous avons tout d'abord tracé le $\log(IT/\gamma\sigma f)$ en fonction de $10^4/T$. Ces courbes nous ont permis de sélectionner un domaine de température dans lequel le flux de vapeur nous semblait être en régime moléculaire. La figure IV.10 illustre le domaine de température choisi à partir des mesures d'intensité de l'ion Pb^+ . Les domaines sélectionnés à partir des autres ions sont représentés dans l'annexe II.A.

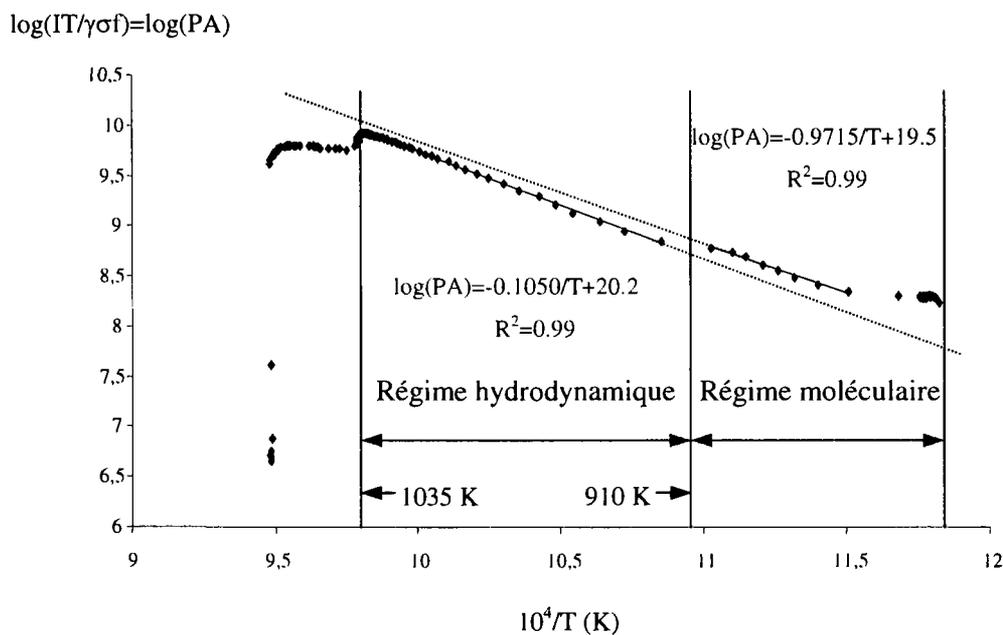


Figure IV. 10 : $\log(I_{\text{pb}^+}/T/\gamma\sigma f) = f(10^4/T)$

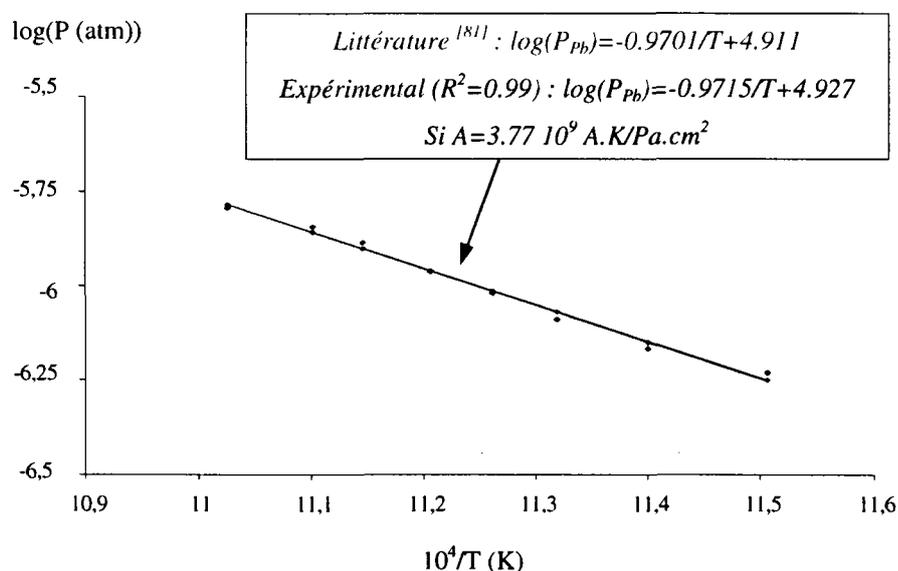


Figure IV. 11 : Détermination du facteur A en régime moléculaire

Dans ces domaines de température, nous avons ensuite ajusté (somme des résidus au carré minimale) les $\log(PA)$ mesurés aux $\log(P)$ donnés par la littérature^[81] (figure IV.11 pour Pb^+).

Les différentes valeurs de A, ainsi obtenues, sont représentées sur la figure IV.12. Entre 0 et 100 UMA (valeur moyenne $2.6 \cdot 10^9 \pm 2.5 \cdot 10^8 \text{ A.K/Pa.cm}^2$), elles ne semblent pas indiquer de discrimination de masse. Dans la suite de cette étude, nous avons donc considéré A comme une constante. Pour s'affranchir des erreurs liées à l'étalonnage, nous avons cependant préféré calculer $\log(PA)$. La valeur moyenne de ce facteur nous servira ultérieurement, pour tenter d'établir une comparaison entre deux résultats obtenus respectivement par Spectrométrie de Masse à haute température et par la méthode de transpiration.

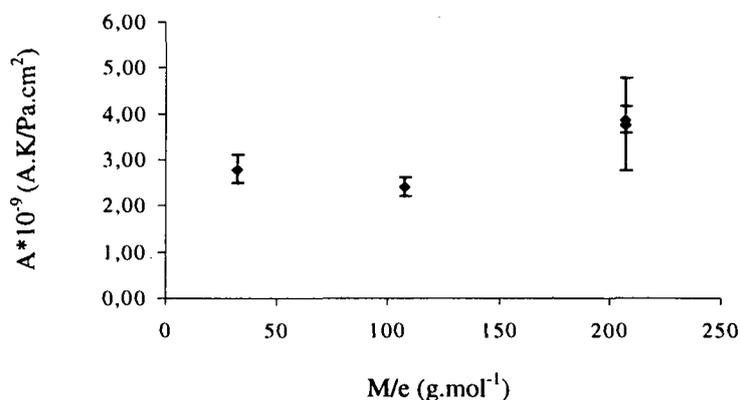


Figure IV. 12 : Variation de A en fonction du rapport masse/charge

IV-4.2 causes d'incertitudes expérimentales

Entre la cellule d'effusion et le détecteur du spectromètre de masse, plusieurs causes d'incertitudes expérimentales peuvent intervenir ^[84]. Les principales sources d'erreurs, prises en compte dans cette étude, se situent au niveau des cellules d'effusion. Elles sont liées à l'existence de signaux parasites.

Diffusion des espèces gazeuses par réflexion

L'appareil que nous avons utilisé permet d'étudier simultanément quatre échantillons, au cours d'une même expérience. En principe, lorsqu'une cellule est positionnée sous la source d'ions du spectromètre de masse, seul le faisceau moléculaire provenant de cette cellule peut être analysé. Dans la pratique (et dans la gamme de température sélectionnée), nous avons constaté que la molécule NaBO_2 (g), constituant la phase gazeuse en équilibre avec NaBO_2 (s) (utilisation de corps pur voir IV-5.1), pouvait également pénétrer dans la source d'ions après réflexion sur les parois de la boîte de protection thermique (figure IV.13). Sa contribution (comprise entre 1 et 10 %) a donc été calculée et systématiquement retranchée aux intensités de l'ion Na^+ mesurées au-dessus des verres 1, 2, 3, 4 et 5.

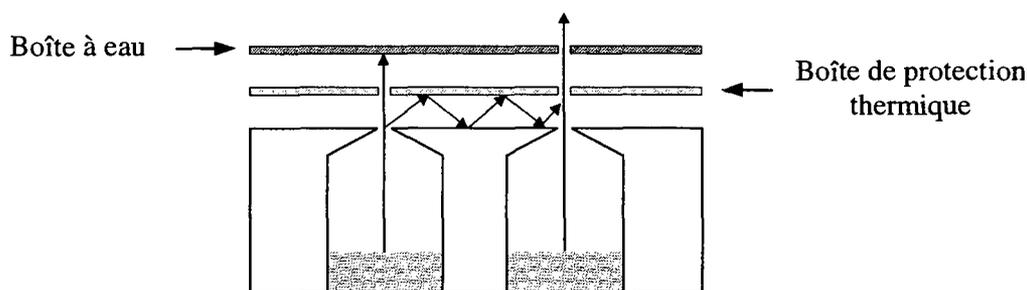


Figure IV.13 : Diffusion par réflexion des espèces gazeuses

Condensation

Les pressions de vapeur sont indépendantes de la masse de l'échantillon. La quantité de matière placée dans chaque cellule d'effusion peut donc varier d'une expérience à l'autre. Elle est définie pour que la perte de masse due à l'évaporation et ainsi l'évolution de la composition soient négligeables. En général lorsqu'on souhaite étudier l'évaporation d'un composé métallique sur cet appareillage, on utilise une quantité de matière égale à 0.8 gramme. Pour étudier la volatilité des verres d'intérêt nucléaire, il nous a fallu diviser cette

masse par deux car nos échantillons contiennent de nombreuses inclusions gazeuses qui migrent vers la surface, lorsqu'ils sont chauffés sous ultravide (10^{-7} Torr). Si leur masse n'est pas réduite, ces verres débordent, bouchent les orifices d'effusion (disparition du signal) et viennent polluer le porte cellules en tantale (phénomènes observés au cours des premières expériences réalisées). L'existence d'un signal résiduel consécutif à la présence de condensats sur ce porte cellules (environ 4000 fois supérieur au signal résiduel observé en l'absence de condensats - figure IV.14) n'ayant pas été observée immédiatement, il fût nécessaire là aussi de l'évaluer pour corriger les intensités des ions Na^+ , NaBO_2^+ , Li^+ mesurées au-dessus des corps purs NaBO_2 (s) et LiBO_2 (s). Nous avons pour cela supposé que ce signal parasite n'évoluait pas au cours du temps.

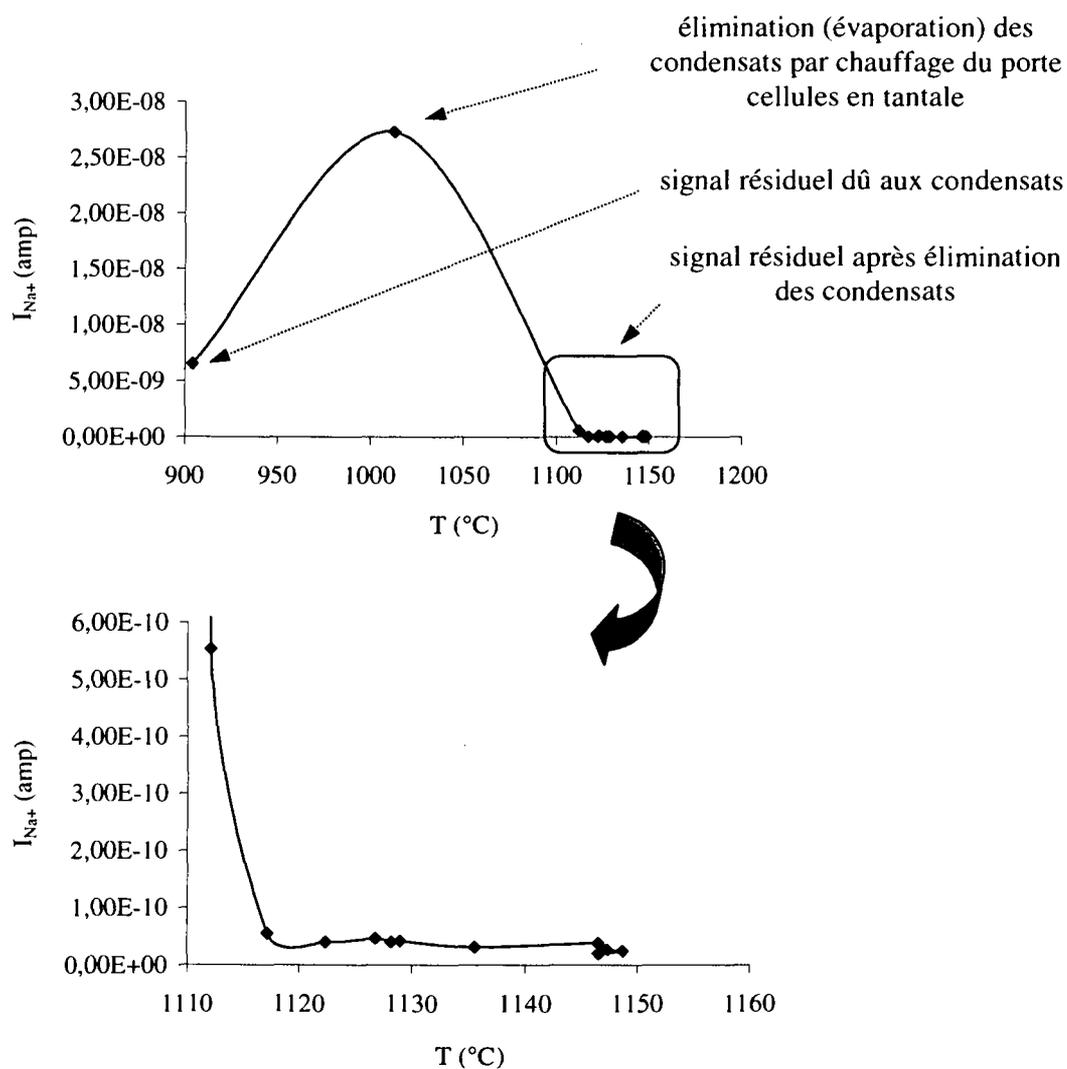


Figure IV. 14 : Comparaison du signal résiduel (Na^+) avant et après l'élimination des condensats présents sur le porte cellules en tantale

Écarts de température

La loi P(T), enfin, est très sensible aux écarts de température. Les relations de Van't Hoff et Clapeyron montrent l'importance de cet effet :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT} \frac{dT}{T} \quad (IV. 10)$$

Par exemple, pour une enthalpie de vaporisation de 300 kJ.mol⁻¹ à T=1000 K :

$$\frac{dP}{P} = 36 \frac{dT}{T} \quad (IV. 11)$$

La détermination des températures apparaît donc comme un problème extrêmement délicat. La méthode spectrométrique reposant en premier lieu sur la production d'un faisceau moléculaire, représentatif des constituants de la phase gazeuse en équilibre avec la phase condensée, c'est la température de cette dernière qu'il convient de mesurer. Le thermocouple W-Re placé au fond du bloc cellules multiples en tantale permet de déterminer cette grandeur au degré près. Son incidence sur les pressions partielles a ainsi été minimisée.

IV-4.3 résultats expérimentaux

Après avoir corrigé les intensités ioniques de ces contributions parasites, les pressions partielles des espèces NaBO₂ (g), Na₂(BO₂)₂ (g) et LiBO₂ (g) ont été calculées, entre 780 °C et 830 °C, à partir des relations suivantes :

$$P_{NaBO_2(g)} = \frac{1}{A \sigma_{NaBO_2(g)}} \left[\frac{I_{Na^+} T}{\gamma_{Na^+} f_{Na^+}} + \frac{I_{NaBO_2^+} T}{\gamma_{NaBO_2^+} f_{NaBO_2^+}} \right] \quad (IV. 12)$$

$$P_{Na_2(BO_2)_2(g)} = \frac{I_{Na_2BO_2^+} T}{A \sigma_{Na_2(BO_2)_2(g)} \gamma_{Na_2BO_2^+} f_{Na_2BO_2^+}} \quad (IV. 13)$$

$$P_{LiBO_2(g)} = \frac{1}{A \sigma_{LiBO_2(g)}} \left[\frac{I_{Li^+} T}{\gamma_{Li^+} f_{Li^+}} + \frac{I_{LiBO_2^+} T}{\gamma_{LiBO_2^+} f_{LiBO_2^+}} \right] \quad (IV. 14)$$

Ces relations résultent de l'équation IV.1. En régime moléculaire, leur validité repose sur l'absence de discrimination de masse considérée précédemment (facteur A constant).

Les sections efficaces moléculaires ont été calculées à partir des valeurs atomiques données par Mann ^[69] (pour une énergie d'ionisation de 53 eV $\sigma_{Na} = 4.02 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_{Li} = 3.29 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_B = 2.6 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_O = 1.27 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$), en appliquant la méthode de Kordis et Gingerich présentée à la page 77 ($\sigma_{NaBO_2} = 5.15 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_{LiBO_2} = 4.74 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_{Na_2(BO_2)_2} = 7.73 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Les abondances isotopiques des ions Na^+ ($M_j=23$), $NaBO_2^+$ ($M_j=66$), $Na_2BO_2^+$ ($M_j=89$), Li^+ ($M_j=7$) et $LiBO_2^+$ ($M_j=50$) sont données dans l'annexe II.B.

Les figures IV.15, IV.16, IV.17 représentent le logarithme décimal de ces pressions partielles (multipliées par A), au-dessus des verres 1 à 6 et des corps purs $NaBO_2$ (s) et $LiBO_2$ (s), en fonction de $10^4/T$.

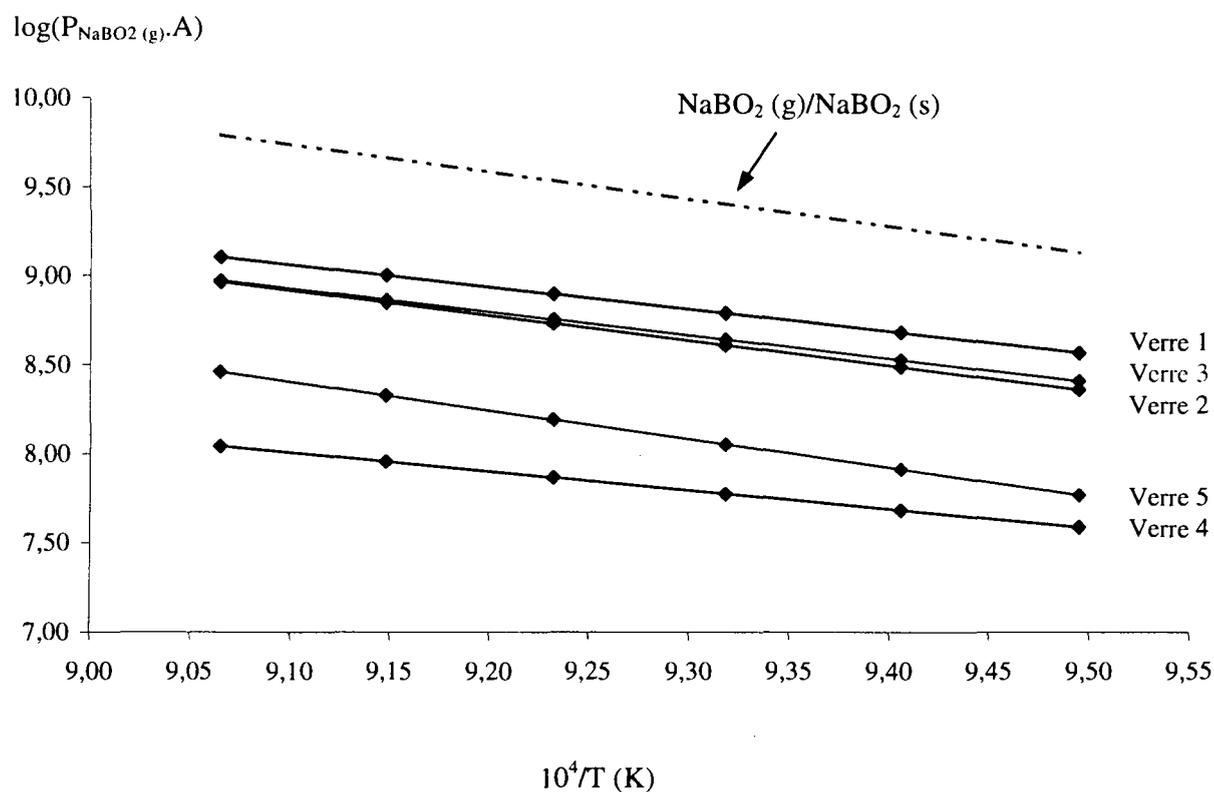


Figure IV.15 : $\log(P_{NaBO_2(g)}A) = f(10^4/T)$

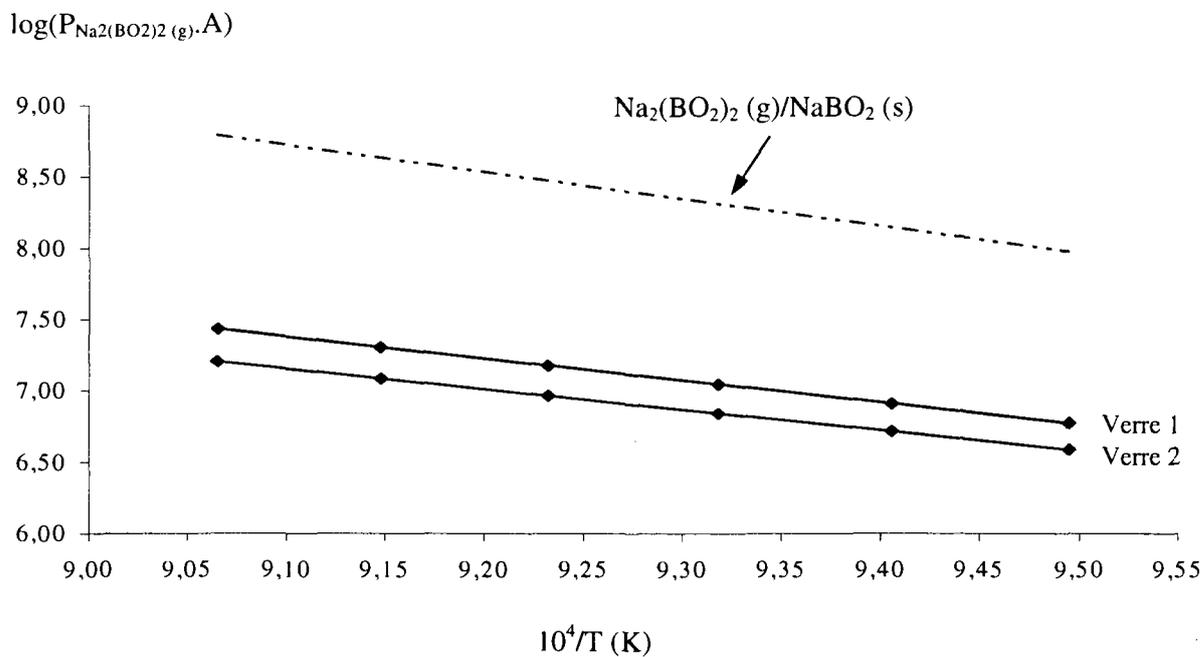


Figure IV.16 : $\log(P_{\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g)} \cdot A) = f(10^4/T)$

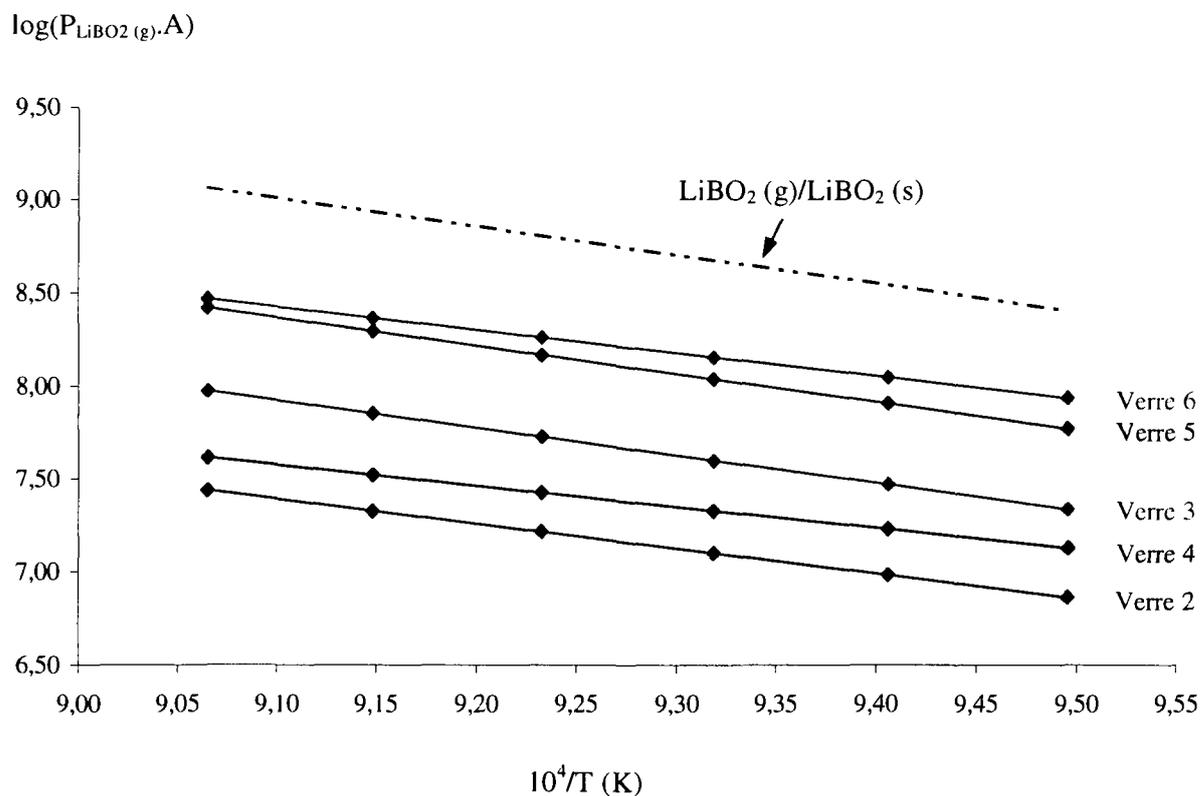


Figure IV.17 : $\log(P_{\text{LiBO}_2(g)} \cdot A) = f(10^4/T)$

Sur ces figures, on constate que les pressions partielles de $\text{NaBO}_2(g)$, $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g)$ et $\text{LiBO}_2(g)$ dépendent de la composition des mélanges étudiés. Les pressions partielles du

verre 4 et celle de NaBO_2 (g) au-dessus du verre 3 ne satisfont pas à cette règle pour les raisons suivantes :

- Le verre 4 a été étudié plusieurs mois après les autres verres. Les paramètres optiques du spectromètre de masse, assurant la transmission des ions de la source à l'analyseur, s'étant déréglés entre les deux séries d'expériences, les intensités mesurées au-dessus de ce verre sont sous-estimées (problème de calibration du spectromètre de masse).
- L'intensité de l'ion Na^+ , prise en compte dans le calcul de la pression partielle de NaBO_2 (g) au-dessus du verre 3, est anormalement élevée (voir figure a, annexe II.C). Les fluctuations d'énergie (énergie d'attraction des ions), observées au cours de cette expérience, semblent en être la cause. Il est possible qu'elles soient également responsables de la pente de LiBO_2 (g) au-dessus du verre 6 (voir figures b, annexe II.C).

On remarque par ailleurs que la pression partielle de NaBO_2 (g) au-dessus du verre 1 est supérieure à celle de LiBO_2 (g) au-dessus du verre 6 (inversement pour $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ (g)). Les pressions partielles mesurées au-dessus des corps purs permettent d'expliquer ce résultat. On constate en effet, comme le montre la figure IV.18, qu'elles suivent l'inégalité suivante : $P_{\text{NaBO}_2(g)}^0 > P_{\text{LiBO}_2(g)}^0 > P_{\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g)}^0$ (P^0 : pression au-dessus du corps pur). Lorsqu'on substitue Na_2O par Li_2O , à taux d'alcalins constant, on observe le même phénomène : $P_{\text{NaBO}_2(g)}^m > P_{\text{LiBO}_2(g)}^m > P_{\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g)}^m$ (P^m : pression au-dessus du mélange). Les variations de pression P^0 dominant donc sur les variations d'activité éventuelles (voir IV.22).

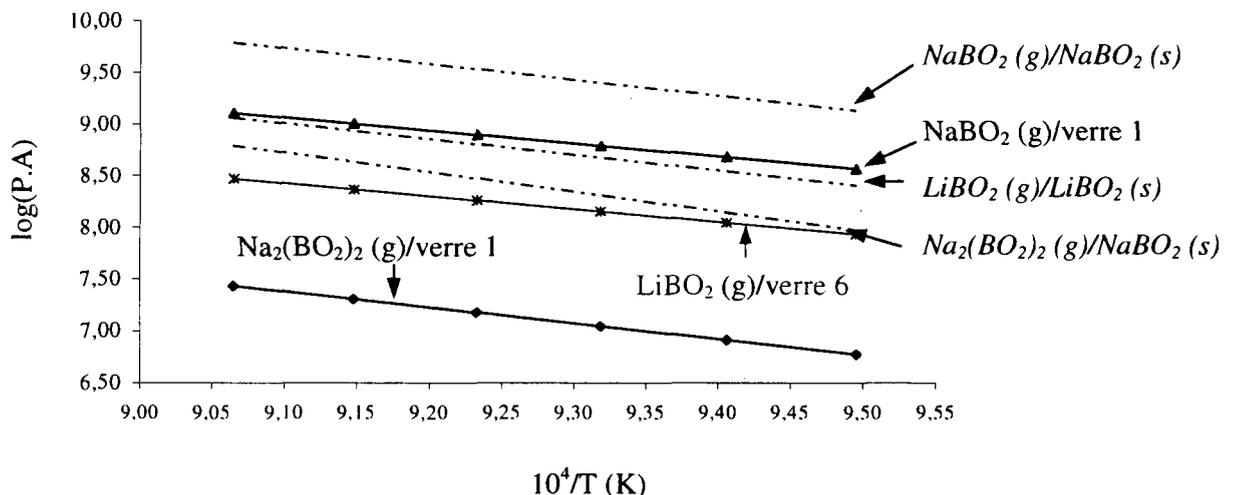


Figure IV.18 : $\log(P.A) = f(10^4/T)$ - verres 1 et 6

Ainsi, la pression de vapeur totale des verres borosilicatés est gouvernée par la contribution du sodium. A l'exception des verres 3 et 4, on a : $P_{totale}^{verre1} > P_{totale}^{verre2} > P_{totale}^{verre5} > P_{totale}^{verre6}$. Pour chaque composition étudiée, nous avons exprimé nos résultats sous la forme $\log(P_i A) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C)/T$. Les expressions obtenues sont regroupées dans le tableau IV.3. La méthode de calcul ^[85] utilisée pour déterminer les coefficients A et B et leur erreur relative est explicitée dans l'annexe II.D.

Espèce	Verres et corps pur	$(B \pm \delta B) + (C \pm \delta C)/T$
NaBO₂ (g)	1	$(20.5 \pm 1 \cdot 10^{-2}) - (12.5 \cdot 10^3 \pm 14.2)/T$
	2	$(21.7 \pm 1 \cdot 10^{-2}) - (14.1 \cdot 10^3 \pm 15.6)/T$
	3	$(20.8 \pm 1 \cdot 10^{-2}) - (13.1 \cdot 10^3 \pm 13.9)/T$
	4	$(17.6 \pm 3 \cdot 10^{-4}) - (10.6 \cdot 10^3 \pm 0.4)/T$
	5	$(23.1 \pm 5 \cdot 10^{-3}) - (16.1 \cdot 10^3 \pm 5.2)/T$
	NaBO ₂ (s)	$(23.7 \pm 2 \cdot 10^{-5}) - (15.3 \cdot 10^3 \pm 0.02)/T$
Na₂(BO₂)₂ (g)	1	$(21.3 \pm 1 \cdot 10^{-2}) - (15.3 \cdot 10^3 \pm 14.9)/T$
	2	$(20.1 \pm 9 \cdot 10^{-3}) - (14.2 \cdot 10^3 \pm 10.0)/T$
	NaBO ₂ (s)	$(26.0 \pm 3 \cdot 10^{-6}) - (18.9 \cdot 10^3 \pm 0.03)/T$
LiBO₂ (g)	2	$(19.5 \pm 9 \cdot 10^{-3}) - (13.3 \cdot 10^3 \pm 10.1)/T$
	3	$(21.3 \pm 1 \cdot 10^{-2}) - (14.7 \cdot 10^3 \pm 15.8)/T$
	4	$(17.8 \pm 2 \cdot 10^{-4}) - (11.3 \cdot 10^3 \pm 0.2)/T$
	5	$(22.1 \pm 3 \cdot 10^{-3}) - (15.1 \cdot 10^3 \pm 3.3)/T$
	6	$(19.7 \pm 7 \cdot 10^{-3}) - (12.4 \cdot 10^3 \pm 7.5)/T$
	LiBO ₂ (s)	$(22.8 \pm 9 \cdot 10^{-3}) - (15.2 \cdot 10^3 \pm 9.3)/T$

Tableau IV. 3 : $\log(P_i A) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C)/T$

A notre connaissance, il n'existe pas de publications sur des verres aussi complexes. En conséquence, seules les pressions partielles définies pour les corps purs peuvent être comparées avec la littérature. Au regard du tableau IV.4, nos résultats (pentes des régressions linéaires) sont en bon accord avec ceux obtenus par Asano ^[86] et Hildenbrand ^[87].

Espèce	Corps pur	log P
NaBO ₂ (g)	NaBO ₂ (s) ^[86]	13.64 - (15.4 10 ³ / T) (Pa, 914-1129K)
Na ₂ (BO ₂) ₂ (g)	NaBO ₂ (s) ^[86]	16.39 - (18.8 10 ³ / T) (Pa, 1005-1127 K)
LiBO ₂ (g)	LiBO ₂ (s) ^[87]	13.59 - (16.45 10 ³ / T) (Pa, 1120-1280 K)

Tableau IV. 4 : log(P) - résultats publiés dans la littérature

IV-5 Propriétés thermodynamiques des espèces volatiles

Par son principe même, la cellule d'effusion est un système ouvert polyphasé. Elle est constituée de deux phases : une phase vapeur et une phase condensée. Considérons chacune de ces phases comme un système thermodynamique complet contenant n_i constituants. En condition isobare-isotherme, l'équation fondamentale qui définit un tel système physico-chimique s'écrit :

$$G = H - TS = \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{formalisme de Gibbs}) \quad (\text{IV. 15})$$

ou

$$\sum_i \bar{G}_i n_i = \sum_i n_i (\bar{H}_i - T\bar{S}_i) = \sum_i \mu_i n_i \quad \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (\text{IV. 16})$$

Dans l'expression IV.15, μ_i est le potentiel chimique du constituant i et les grandeurs intégrales G , H , S sont respectivement les fonctions enthalpie libre de Gibbs, enthalpie et entropie. Dans l'expression IV.16, \bar{G}_i , \bar{H}_i et \bar{S}_i sont les grandeurs intégrales partielles relatives à G , H et S .

L'équilibre de ce système est réalisé lorsque le minimum de G est atteint :

$$dG = dH - TdS = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{IV. 17})$$

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur (ou solide-vapeur), l'équation IV.17 implique l'égalité entre les potentiels chimiques des constituants dans les différentes phases : $\mu_i^l = \mu_i^v$ (ou $\mu_i^s = \mu_i^v$). L'étude d'un système polyphasé peut donc être envisagée à partir d'une phase quelconque. La phase vapeur est à ce titre intéressante car à haute température et sous faible pression, elle se comporte comme un gaz parfait.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait i dans un mélange idéal, s'exprime par l'expression : $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln(P_i)$ où $\mu_i^o(T)$ représente le potentiel chimique de i pur (à P standard : $P=1$ atm). Dans le cas d'un gaz réel, on traduit l'influence des interactions moléculaires sur les propriétés thermodynamiques du gaz en introduisant la fugacité f_i . On obtient alors : $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln(f_i(T, P))$, où $\mu_i^o(T)$ est la fonction définie ci-dessus pour un gaz parfait.

Pour un mélange homogène idéal liquide ou solide à plusieurs constituants, le potentiel chimique de l'élément i (de fraction molaire x_i) s'écrit : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^o(T, P) + RT \ln(x_i)$, $\mu_i^o(T, P)$ étant le potentiel chimique de i pur pris dans le même état physique que le mélange. Comme pour un gaz parfait, ceci est réalisé lorsqu'il n'y a pas d'interaction à distance entre les molécules. Dans le cas d'un mélange non idéal, le potentiel chimique devient : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^o(T, P) + RT \ln(a_i)$ où a_i est l'activité relative du constituant i . En remplaçant $\mu_i^o(T, P)$ par $\mu_i^{idéal}(T, P, x_i) - RT \ln(x_i)$, on obtient la relation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^{idéal} + RT \ln\left(\frac{a_i}{x_i}\right) \quad (IV. 18)$$

dans laquelle, la grandeur $\gamma_i = a_i / x_i$ est appelée coefficient d'activité de i . Cette grandeur traduit l'écart par rapport à l'idéalité (loi de Raoult $a_i = x_i$).

Les enthalpies libres molaires partielles de mélange, d'excès et idéale sont alors définies par :

$$\bar{G}_i^m = RT \ln(a_i) \quad (IV. 19)$$

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln(\gamma_i) \quad (IV. 20)$$

$$\bar{G}_i^{idéale} = RT \ln(x_i) \quad (IV. 21)$$

IV-5.1 activités des espèces gazeuses dans les verres borosilicatés

Compte tenu des remarques précédentes, l'activité d'une espèce i peut être facilement obtenue à partir de la mesure de la pression d'équilibre de i sur le corps pur (P_i^o) et de la pression partielle de i en équilibre avec le mélange étudié (P_i^m), selon la relation :

$$a_i = \frac{P_i^m}{P_i^o} \quad (IV. 22)$$

En remplaçant dans cette expression les pressions partielles par les termes

$\frac{1}{A} \sum_j \frac{I_{i,j} T}{\sigma_i \gamma_{i,j} f_{i,j}}$ correspondants, et si le facteur A est constant, il vient :

$$a_i = \frac{\sum_j \frac{I_{i,j}^m}{\gamma_{i,j} f_{i,j}}}{\sum_j \frac{I_{i,j}^o}{\gamma_{i,j} f_{i,j}}} \quad (IV. 23)$$

L'emploi de cellules multiples est de ce fait avantageux car il permet, à l'équilibre thermique, de mesurer successivement les intensités ioniques au-dessus du mélange et du corps pur. Ce principe de mesure peut cependant s'avérer délicat lorsque les pressions de vapeur des corps purs deviennent très importantes ; c'est le cas par exemple de CsBO₂ (s). Selon la littérature [60-62, 65, 66], le césium contenu dans les verres borosilicatés se vaporise dès 600 °C essentiellement sous la forme de CsBO₂ (g) (en très faible quantité sous la forme de NaCs(BO₂)₂ (g)). Pour calculer l'activité de CsBO₂, il est nécessaire de mesurer les intensités ioniques au-dessus du corps pur CsBO₂ (s). La pression de vapeur de ce dernier étant très importante entre 780 °C et 830 °C (domaine de température dans lequel nous avons étudié l'évaporation du sodium et du lithium - log(IT)_{Cs+} ~ 2 log(IT)_{Na+}), nous avons volontairement décidé de ne pas étudier la volatilité du césium pour ne pas endommager l'appareillage.

Les tableaux IV.5 et IV.6 contiennent les activités de NaBO₂ et de LiBO₂ calculées à partir de la relation suivante, où R désigne soit Na soit Li :

$$a_{RBO_2} = \frac{\left[\frac{I_{R^+} (M_{R^+})^{1/2}}{f_{R^+}} + \frac{I_{RBO_2^+} (M_{RBO_2^+})^{1/2}}{f_{RBO_2^+}} \right]^m}{\left[\frac{I_{R^+} (M_{R^+})^{1/2}}{f_{R^+}} + \frac{I_{RBO_2^+} (M_{RBO_2^+})^{1/2}}{f_{RBO_2^+}} \right]^o} \quad (IV. 24)$$

a_{NaBO_2}	Verre 1	Verre 2	Verre 3	Verre 4	Verre 5
830 °C	0.186	0.175	0.177	0.093	0.038
820 °C	0.194	0.183	0.184	0.096	0.037
810 °C	0.202	0.189	0.193	0.1	0.037
800 °C	0.209	0.197	0.201	0.104	0.036
790 °C	0.218	0.206	0.210	0.108	0.036
780 °C	0.226	0.214	0.220	0.112	0.035

 Tableau IV. 5 : Activité de $NaBO_2$

a_{LiBO_2}	Verre 2	Verre 3	Verre 4	Verre 5	Verre 6
830 °C	0.021	0.072	0.174	0.214	0.308
820 °C	0.022	0.073	0.176	0.216	0.32
810 °C	0.023	0.075	0.178	0.217	0.333
800 °C	0.024	0.076	0.180	0.219	0.346
790 °C	0.026	0.078	0.182	0.22	0.361
780 °C	0.027	0.08	0.185	0.221	0.377

 Tableau IV. 6: Activité de $LiBO_2$

Ces résultats montrent que les activités de $NaBO_2$ et de $LiBO_2$ dépendent, de façon monotone, de la température et de la composition des mélanges étudiés (voir annexe II.E, l'activité de $NaBO_2$ au sein du verre 3 est surestimée pour la raison développée à la page 87). Leur écart respectif par rapport à la loi de Raoult ($a_i = x_i$) ne peut être étudié car les fractions molaires de ces deux espèces ne sont pas connues. Seules les fractions molaires de Na_2O , Li_2O et B_2O_3 sont définies. Ces valeurs d'activité nous serviront néanmoins, dans le chapitre VI, à calculer les potentiels d'interaction entre les différents constituants de ces six verres.

IV-5.2 enthalpies de dimérisation

Outre la détermination des activités précédentes, l'étude de la variation des pressions partielles en fonction de la température nous a permis de calculer l'enthalpie de la réaction : $2 NaBO_2(g) \rightleftharpoons Na_2(BO_2)_2(g)$ à la température moyenne T des mesures.

Pour un équilibre du type $\alpha_A A_{(g)} \rightleftharpoons \alpha_B B_{(g)}$, on rappelle que la variation d'enthalpie libre (ou l'enthalpie libre de réaction) est égale à :

$$\Delta G_T^o = -RT \ln(K_p) = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o = \Delta H_{298}^o + T\Delta \left[\left(\frac{G_T^o - H_{298}^o}{T} \right) \right] \quad (IV. 25)$$

ΔH : variation d'enthalpie (à pression standard : P=1 atm)

ΔS : variation d'entropie

$\Delta[(G_T^o - H_{298}^o)/T]$: fonction d'énergie libre

K_p : constante d'équilibre - $K_p = \prod P_i^{\alpha_i}$

La relation de Clausius-Clapeyron, obtenue par dérivation de l'expression IV.25, permet alors de déterminer ΔH_T^o en appliquant :

$$-\Delta H_T^o = R \frac{d(\ln(K_p))}{d(1/T)} \quad (IV. 26)$$

Cette relation ne nécessite pas la connaissance du facteur A qui caractérise le spectromètre de masse. Elle implique cependant qu'il demeure constant durant les mesures. Pour calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K (ΔH_{298}^o), on utilise soit la méthode dite de la seconde loi :

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_T^o - \Delta[H_T^o - H_{298}^o] \quad (IV. 27)$$

où la variation enthalpique $\Delta[H_T^o - H_{298}^o]$ est déterminée à partir des données publiées par Pankratz^[88], soit la méthode de la troisième loi :

$$\Delta H_{298}^o = -RT \ln(K_p) + T\Delta[-(G_T^o - H_{298}^o)/T] \quad (IV. 28)$$

mais cette dernière relation nécessite la connaissance du facteur A. Dans notre étude, aucune de ces deux lois n'a pu être utilisée car nous n'avons pas trouvé dans la littérature les informations nécessaires à la détermination des termes $[H_T^o - H_{298}^o]$ et $[-(G_T^o - H_{298}^o)/T]$ relatifs à $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ (g).

Les résultats obtenus à 1078 K (805 °C) sont regroupés dans le tableau IV.7. La dépendance du log(IT) de l'ion Na⁺ avec la température pouvant être faussée par l'énergie cinétique responsable de la fragmentation de NaBO₂ (g) [89-91], nous avons calculé la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation à partir des pentes du log(IT) de l'ion NaBO₂⁺ (et non à partir de la pente du log(P.A) de NaBO₂ (g), annexe II.F) et du log(P.A) de Na₂(BO₂)₂ (g). Connaissant le log(P.A) de Li₂(BO₂)₂ (g) en équilibre avec LiBO₂ (s), nous avons également calculé et fait figurer dans ce tableau l'enthalpie de la réaction : $2 \text{LiBO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g})$ (là aussi, la pente du log(IT) de l'ion LiBO₂⁺ a été choisie, annexe II.F).

Composé	Ce travail $\Delta H_{\text{réaction}}^{\circ} (2 \text{NaBO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g}))$	Littérature [59]
NaBO ₂ (s)	-216.8 ± 3.4 (1078 K)	-212 ± 10.2 (1066 K)
Verre 1	-165.5 ± 5.7 (1078 K)	-
Verre 2	-214.1 ± 6.9 (1078 K)	-
Composé	Ce travail $\Delta H_{\text{réaction}}^{\circ} (2 \text{LiBO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g}))$	Littérature [65]
LiBO ₂ (s)	-253.8 ± 5.3 (1078 K)	-293.5 ± 9.0 (0 K)

Tableau IV. 7 : Enthalpies de dimérisation (kJ.mol⁻¹)

Au-dessus de NaBO₂ (s), on constate, en accord avec la littérature, que l'enthalpie de la réaction $2\text{NaBO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g})$ est supérieure à celle de la réaction $2\text{LiBO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g})$ au-dessus de LiBO₂ (s). Cela signifie que lorsque les pressions partielles de NaBO₂ (g) et LiBO₂ (g) sont égales, la pression partielle de Li₂(BO₂)₂ (g) est plus faible que celle de Na₂(BO₂)₂ (g). De fait, l'espèce Li₂(BO₂)₂ (g) n'a jamais pu être observée au-dessus des verres analysés.

IV-5.3 enthalpies de formation et énergies de dissociation des diborates d'alcalins

L'enthalpie de formation et l'énergie de dissociation de R₂(BO₂)₂ (g) (R=Na, Li), à la température moyenne T des mesures, s'obtiennent à partir des relations suivantes :

$$H_{f,R_2(BO_2)_2(g)}^o = \Delta H_r^o(2RBO_2(g) \rightleftharpoons R_2(BO_2)_2(g)) + 2H_{f,RBO_2(g)}^o \quad (IV. 29)$$

$$D_{R_2(BO_2)_2(g)}^o = 2H_{f,BO_2(g)}^o + 2H_{f,R(g)}^o - H_{f,R_2(BO_2)_2(g)}^o \quad (IV. 30)$$

où les enthalpies de formation $H_{f,BO_2(g)}^o$, $H_{f,R(g)}^o$ et $H_{f,RBO_2(g)}^o$ sont déterminées soit directement à partir des régressions linéaires de $[H_T^o - H_{298}^o]$ données dans la littérature^[88, 92], soit indirectement à partir des régressions linéaires des capacités calorifiques C_p également publiées^[93]. On rappelle que si :

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (IV. 31)$$

alors

$$H_T^o = H_o^o + aT + b\frac{T^2}{2} - \frac{c}{T} \quad \text{où } H_o^o \text{ s'obtient en remplaçant } T \text{ par } 298 \text{ K} \quad (IV. 32)$$

Les valeurs utilisées pour nos calculs sont regroupées dans le tableau IV.8.

$H_{f,BO_2(g)}^o$	-259.00
$H_{f,Na(g)}^o$	124.04
$H_{f,Li(g)}^o$	175.51
$H_{f,NaBO_2(g)}^o$	-601.40
$H_{f,LiBO_2(g)}^o$	-581.65

Tableau IV. 8 : Enthalpies de formation à 1078 K (kJ.mol^{-1})

Le tableau IV.9 présente les résultats obtenus.

	NaBO ₂ (s)	NaBO ₂ (s) ^[94]	LiBO ₂ (s)	LiBO ₂ (s) ^[94]	Verre 1	Verre 2
$H_{f,Na_2(BO_2)_2(g)}^o$	-1419.6 (1078 K)	-1500.3 (1111 K)	-	-	-1368.3 (1078 K)	-1416.9 (1078 K)
$H_{f,Li_2(BO_2)_2(g)}^o$	-	-	-1417.1 (1078 K)	-1615.4 (1188 K)	-	-
$D_{Na_2(BO_2)_2(g)}^o$	1149.68 (1078 K)	1120.5 (1111 K)	-	-	1098.38 (1078 K)	1146.98 (1078 K)
$D_{Li_2(BO_2)_2(g)}^o$	-	-	1250.12 (1078 K)	1347.4 (1188 K)	-	-

Tableau IV. 9 : Enthalpies de formation et énergies de dissociation (kJ.mol^{-1})

On sait d'après la littérature, que les enthalpies de formation et les énergies de dissociation de RBO_2 (g) (R : alcalin) diminuent lorsqu'on passe de Li à Na puis augmentent lorsqu'on passe de Na à Cs, ce qui signifie que les valeurs obtenues pour $NaBO_2$ (g) sont toujours minimales (voir figure IV.5). L'enthalpie de formation de $Na_2(BO_2)_2$ (g) et $Li_2(BO_2)_2$ (g) ne semble pas manifester une tendance aussi marquée. Les résultats obtenus montrent seulement que l'énergie de dissociation de $Li_2(BO_2)_2$ (g) est supérieure à celle $Na_2(BO_2)_2$ (g) (les énergies de dissociation de $Cs_2(BO_2)_2$ (g), $K_2(BO_2)_2$ (g) et $Rb_2(BO_2)_2$ (g) sont identiques à celle de $Na_2(BO_2)_2$ (g) [65]).

IV-6 Conclusion

Cette étude réalisée par Spectrométrie de Masse à haute température et cellule multiple d'effusion, dans un domaine de température compris entre 780 °C et 830 °C, nous a permis d'identifier au-dessus des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire (SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - Li_2O - CaO) la présence des espèces gazeuses $NaBO_2$ (g), $Na_2(BO_2)_2$ (g) et $LiBO_2$ (g). Dans cette gamme de température le silicium, l'aluminium et le calcium ne sont pas volatils. La volatilité du césium n'a pu être étudiée, au-dessus des verres de composition SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - Li_2O - Cs_2O - CaO , mais on sait d'après la littérature que cet alcalin se vaporise dès 600 °C, essentiellement sous la forme de $CsBO_2$ (g) et en très faible quantité sous la forme de $NaCs(BO_2)_2$ (g).

Pour chacune des espèces observées, nous avons calculé la pression partielle. L'analyse des résultats montre :

- qu'elle dépend de la température. Aucune modification structurale n'ayant été observée jusqu'à 1100 °C par RMN, les régressions linéaires obtenues en fonction de $1/T$ peuvent être extrapolées à plus haute température (connaissant le facteur A qui caractérise le spectromètre de masse utilisé). Elles devraient de cette façon nous permettre de confirmer les résultats de "transpiration" présentés dans le chapitre suivant.
- que celle de $NaBO_2$ (g) au-dessus du verre de composition SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO est supérieure à celle de $LiBO_2$ (g) au-dessus du verre SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Li_2O - CaO . Ceci a été expliqué à partir des pressions partielles mesurées au-dessus des corps purs RBO_2 (s) (R=Na, Li) et reste vrai lorsqu'on substitue Na_2O par Li_2O . En conséquence, la pression de vapeur totale des verres borosilicatés est dominée par la contribution du sodium.

A partir de ces pressions partielles, nous avons également mis en évidence que :

- l'activité chimique de NaBO_2 , en l'absence de Li, est inférieure à celle de LiBO_2 en l'absence de Na. On verra dans la troisième partie de ce mémoire quelle utilisation on peut faire de ce résultat.
- l'enthalpie de formation de $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ (g) est sensiblement identique à celle de $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$ (g) et ce contrairement aux enthalpies de formation de RBO_2 (g) (R : alcalin).
- l'énergie de dissociation de $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ (g) est inférieure à celle de $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$ (g).

Ainsi, l'ensemble de ces résultats nous a permis d'acquérir une meilleure connaissance de la phase vapeur au-dessus de la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère". Pour étudier à plus haute température la volatilité des verres issus de cette matrice, ou celle de compositions plus complexes (contenant du césium, du molybdène et du tellure), un appareillage de Transpiration a été conçu et réalisé. Le chapitre V fait état des résultats obtenus par cette dernière technique.

CHAPITRE V

LA METHODE DE TRANSPIRATION

V-1 Introduction

La volatilité des fontes (verres à l'état liquide) borosilicatés, au voisinage de leur température d'élaboration, est un problème intéressant sous de nombreux aspects, aussi bien pratiques que théoriques.

D'un point de vue théorique, l'étude des mécanismes de volatilité permet en général d'accéder à la vitesse d'évaporation et au coefficient de diffusion dans la matrice vitreuse d'un composant volatil. A partir des données expérimentales liées à l'évaporation des verres on peut donc espérer des suggestions utiles pour la connaissance de la structure du bain fondu.

D'un point de vue pratique, l'appauvrissement sélectif des constituants du verre, mise en évidence au chapitre précédent, peut provoquer la formation en surface de zones appauvries et être ainsi à l'origine de problèmes de dévitrification, d'écume... Certains éléments, présents en phase vapeur, peuvent également endommager le procédé de vitrification en raison de leur action corrosive. Ces problèmes sont particulièrement sensibles dans le cas des verres où les composants volatils ont des vitesses d'évaporation élevées. Ils constituent la principale motivation de notre étude.

L'appareillage de Transpiration, conçu et réalisé pendant cette thèse, permet d'étudier jusqu'à 1450 °C :

- *la nature des éléments volatils.* Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à 1060 °C, à partir des verres 1-3-5-6-9-13. Nous les comparons ensuite à ceux du verre de référence "Eau-Légère".
- *les mécanismes d'évaporation.* A partir des pertes de masse du verre 1 et du verre de référence "Eau-Légère", nous identifions les mécanismes qui gouvernent l'évaporation de

ces verres. Nous déterminons enfin les paramètres microscopiques dont ils dépendent, grâce à l'étude dynamique du verre 1 menée par Résonance Magnétique Nucléaire haute température.

V-2 La méthode de Transpiration

Le principe de cette méthode est de faire passer un gaz inerte ou réactif au-dessus d'un échantillon solide ou fondu, de telle manière qu'il soit saturé avec sa vapeur. Le gaz sortant entraîne avec lui les éléments volatils dont la nature est déterminée par analyse chimique des condensats récupérés dans un tube collecteur. A l'issue de chaque expérience, la perte de masse est mesurée. Celle-ci donne directement accès à la densité de vapeur (ou à la pression de vapeur saturante) et à la vitesse de vaporisation (densité/débit de gaz) de l'échantillon.

V-2.1 principe de mesure de la densité de vapeur

Dans la zone isotherme du tube collecteur, la vitesse d'écoulement K , ou la quantité de matière évaporée s'écoulant le long du tube par unité de temps, peut s'écrire ^[95, 96] comme une somme de deux termes : un terme d'entraînement et un terme de diffusion (diffusion mutuelle entre le gaz de transport et les espèces volatiles). On a donc l'équation différentielle suivante :

$$K = S \left(V_e D - C_i \frac{dD}{dx} \right) \quad (V. 1)$$

dans laquelle S est la section du tube collecteur, x sa longueur isotherme orientée dans le sens de l'écoulement (origine : fin de la zone isotherme du tube collecteur), V_e la vitesse du gaz (SV_e : débit de gaz) et C_i le coefficient d'interdiffusion (gaz-espèces volatiles). En supposant l'absence de condensation dans la zone isotherme, K peut être considéré comme constant et l'équation précédente résolue simplement. La densité de vapeur D est alors égale à :

$$D = f \exp\left(\frac{V_e x}{C_i}\right) + \frac{K}{SV_e} \quad (V. 2)$$

où f est une constante d'intégration. La vapeur se condensant après avoir quitté la zone isotherme du tube, on a $D=0$ pour $x=0$. La constante f est donc égale à $-K/SV_e$ et la densité de vapeur, à l'emplacement de l'échantillon ($x=-\lambda$), définie par :

$$D = \frac{K}{SV_e} \left(1 - \exp\left(\frac{-V_e \lambda}{C_i}\right) \right) \quad (V. 3)$$

Enfin, si l'on admet que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait, on obtient :

$$P = \frac{K}{SV_e} \frac{RT}{M_v} \left(1 - \exp\left(\frac{-V_e \lambda}{C_i}\right) \right) \quad (V. 4)$$

où P est la pression de vapeur, M_v sa masse molaire, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Ainsi, lorsqu'on représente à température et pression constantes K ou D en fonction du débit de gaz, il est en théorie possible d'observer trois domaines de volatilité distincts (figure V.1) :

- une première zone, à faible débit de gaz, où seule la diffusion est observée. Dans cette zone, la vitesse d'écoulement peut s'écrire :

$$K = \left(\frac{PSM_v}{RT\lambda} \right) C_i \quad (V. 5)$$

- une seconde zone, où la vitesse d'écoulement est proportionnelle au débit de gaz et la densité de vapeur constante :

$$K = \left(\frac{PM_v}{RT} \right) SV_e \quad (V. 6)$$

Ses bornes dépendent de la température, de la nature du gaz de transport, de la forme du creuset, de la géométrie de la chambre de volatilité et des caractéristiques de l'échantillon (nature, surface) ^[97, 98, 99]. Si la surface de l'échantillon est suffisamment grande (environ quelques cm²), la droite qui caractérise ce domaine, dans lequel le gaz de transport est saturé par (en équilibre avec) les espèces volatiles, peut être extrapolée à l'origine ^[95].

- une troisième zone, où les forts débits ne permettent plus au gaz de transport d'être saturé. La vitesse d'écoulement est alors constante et la densité de vapeur décroît.

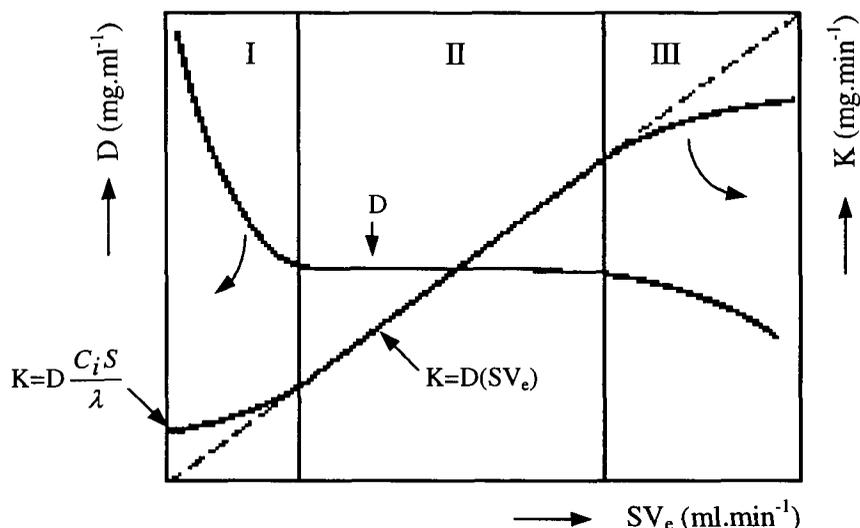


Figure V. 1 : Vitesse d'écoulement K , densité de vapeur D et zone de saturation

Pour déterminer les valeurs optimales des paramètres qui permettent de travailler en régime de saturation, nous avons dans un premier temps élaboré un prototype en quartz. Après un grand nombre d'essais préliminaires mené sur celui-ci, nous avons conçu et réalisé le dispositif expérimental présenté ci-dessous.

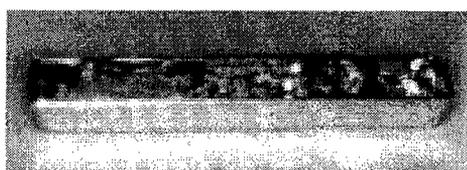
V-2.2 dispositif expérimental

L'appareillage réalisé pour cette étude est représenté sur les figures V.4, V.5 et V.6 (les schémas de conception figurent dans l'annexe II.G).

Il comprend un four tubulaire horizontal de marque Pyrox (type HM 50) équipé d'un tube de travail en alumine de diamètre interne 50 mm (extrémités munies de brides d'étanchéité en acier inoxydable à joints refroidis par circulation d'eau). L'intérieur de ce tube est schématisé sur la figure V.3. Il est constitué d'un tube d'écoulement en alumine (\varnothing_{ext} 23 mm, longueur 375 mm) et de deux tubes en platine-rhodium 10 %, l'un servant à collecter les espèces volatiles (\varnothing_{ext} 10 mm, longueur 325 mm et \varnothing_{int} 24 mm, longueur 40 mm) et l'autre, de plus petite taille (\varnothing_{ext} 18 mm, longueur 60 mm), à délimiter la chambre de volatilité.

Cette chambre est située dans la zone isotherme du four tubulaire dont la température interne (au niveau de l'échantillon) et externe (au niveau des résistances) est réglée à ± 1 °C, par deux thermocouples en Pt/PtRh 10 % reliés à un Eurotherm de type 902P (la vitesse de montée en température est limitée à 300 °C/h car les tubes en alumine sont sensibles aux chocs thermiques).

La surface de chaque échantillon (quantité de matière utilisée ~ 4 g / expérience) étant balayée par un gaz inerte ou réactif afin d'entraîner les espèces volatiles dans le tube collecteur, et éventuellement afin d'étudier l'influence de l'atmosphère environnante (oxydante/réductrice), deux débitmètres à flotteurs sphériques contrôlent le débit de ce gaz à l'entrée et à la sortie du four.



Caractéristiques de la nacelle

Longueur : 50 mm	Epaisseur : 0.5 mm
Largeur : 5 mm	Matériau : Pt-Rh 10 %
Hauteur : 5 mm	Contenance : ~ 4 g

Figure V. 2 : Echantillon de verre et nacelle utilisée pour les expériences de Transpiration

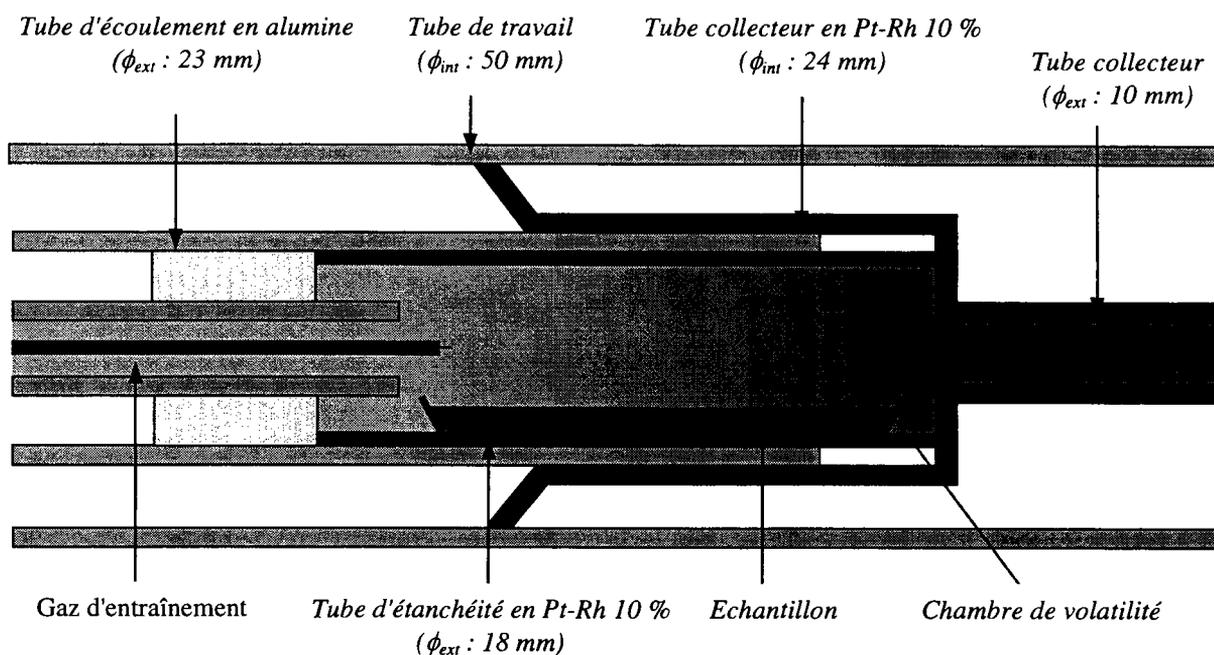
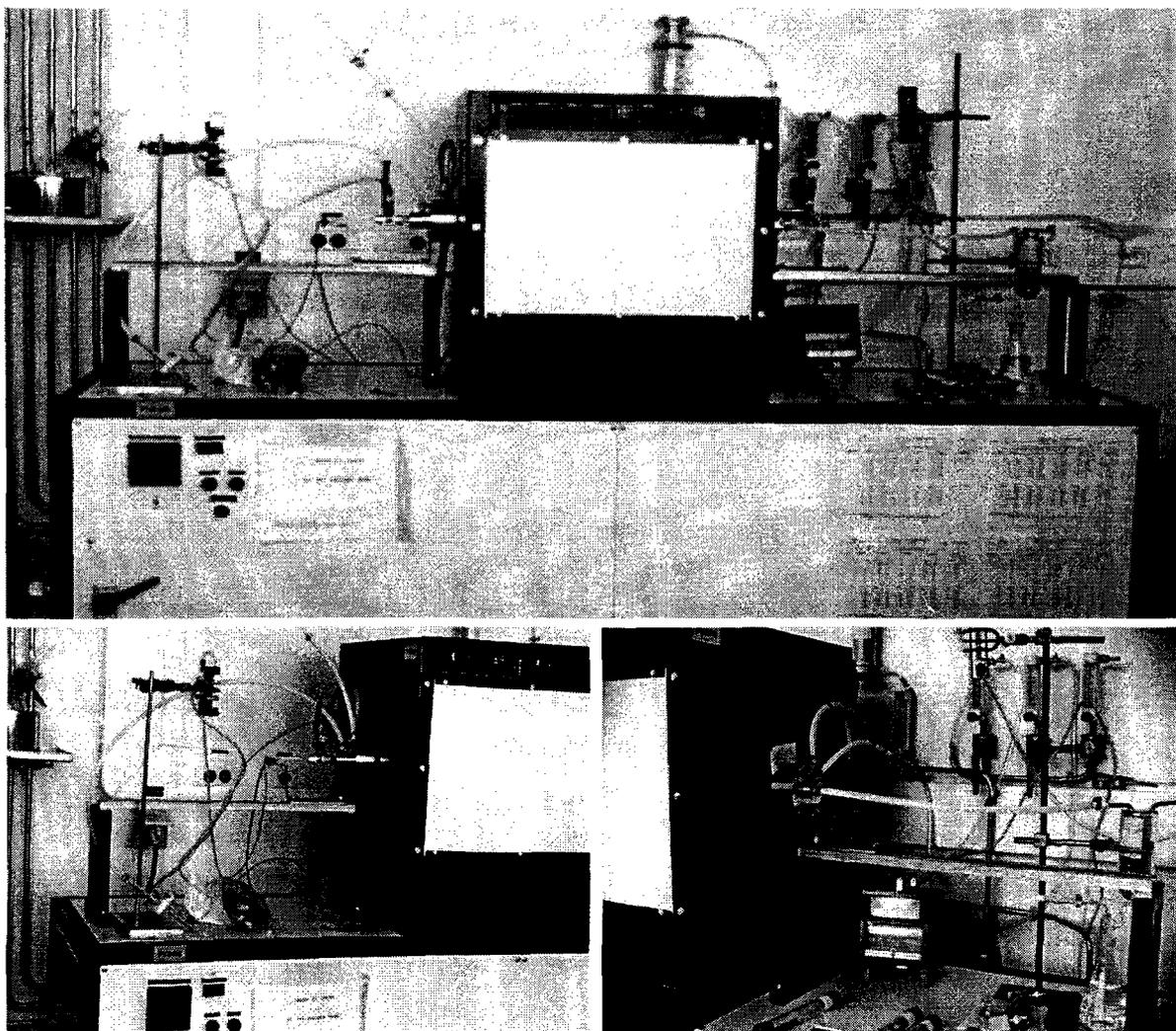


Figure V. 3 : Vue intérieure du tube de travail en alumine



Figures V.4-5-6 : Vues extérieures de l'appareillage de Transpiration

V-2.3 qualification de l'appareillage

Afin de qualifier ce nouvel appareillage, nous avons évaporé du chlorure de sodium pendant trois heures à 1333 K (1060 °C). Plusieurs débits de gaz (azote sec - impuretés < 5 ppm) ont été utilisés pour définir la zone de saturation.

Les vitesses de vaporisation (par unité de surface de l'échantillon) et les densités de vapeur, obtenues à partir de la perte de masse de l'échantillon (à laquelle nous avons soustrait celle engendrée pendant la montée et la descente en température), sont données dans le tableau V.1 et sont représentées sur la figure V.7.

Débit (ml.min ⁻¹)	Perte (mg)	Vitesse (mg.min ⁻¹ .cm ⁻²)	Densité (mg.ml ⁻¹)
161	141	0.94	0.030
300	209	1.39	0.023
369	272	1.82	0.025
447	322	2.15	0.024
894	496	3.31	0.018

Tableau V. 1 : Vitesse de vaporisation et densité de vapeur de NaCl

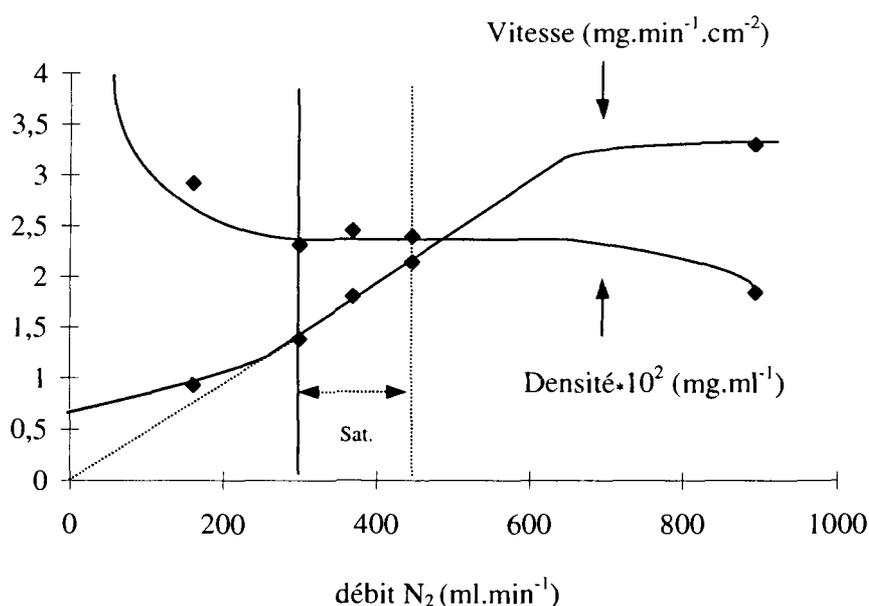


Figure V. 7 : Vitesse de vaporisation et densité de vapeur de NaCl à 1060 °C - t=3 h

Entre 300 ml.min⁻¹ et 447 ml.min⁻¹, on constate que la densité de vapeur est constante (en moyenne $2.40 \cdot 10^{-2} \pm 7.91 \cdot 10^{-4}$ mg.ml⁻¹) et que la vitesse de vaporisation est proportionnelle au débit de gaz. Dans ce domaine de saturation, on constate également que la droite qui caractérise la vitesse de vaporisation peut être extrapolée à l'origine. La surface de l'échantillon est donc idéale pour la chambre de volatilité utilisée.

Analyse des condensats

A l'issue de chaque expérience, les deux tubes en platine et le tube en téflon situé à la sortie du four ont été rincés par de l'acide nitrique 0.1 N pour dissoudre les condensats. Les solutions de rinçage correspondantes aux expériences réalisées à 369 ml.min⁻¹ et 447 ml.min⁻¹ ont été analysées par ICP-AES. Les résultats obtenus montrent que l'on récupère en moyenne 84 % des éléments volatils au niveau du grand tube en platine, 3 % au niveau du tube en platine situé dans la chambre de volatilité, et 6.6 % au niveau du tube en téflon, soit au total 93.6 %. Les 6.4 % manquants peuvent être expliqués par la forte volatilité de NaCl pendant la montée en température. On a constaté en effet, que 48 mg de NaCl (valeur moyenne obtenue en effectuant deux montées en température sans débit de gaz) s'évaporeraient pendant ce cycle de température et les analyses effectuées sur les solutions de rinçage ont révélé que 60 % uniquement de cette perte de masse étaient récupérés. En conséquence, 19 mg ne sont jamais pris en compte. Ces condensats se forment dans le tube en alumine (ne pouvant être rincé à l'acide nitrique) situé en amont de la chambre de volatilité, du fait de la diffusion en phase gazeuse induite à faible débit de gaz. Ils représentent respectivement 6 % et 5.2 % de la perte de masse mesurée à 369 ml.min⁻¹ (perte = 272+48 = 320 mg) et 447 ml.min⁻¹ (perte : 370 mg) et sont ainsi responsables, aux incertitudes expérimentales près, du pourcentage manquant cité précédemment. Avec un taux de récupération de 99 % environ (93.6 % + 5.2 %, 93.6 % + 6 %), la méthode de Transpiration peut être utilisée pour déterminer à haute température la nature des éléments volatils au-dessus des verres d'intérêt nucléaire.

Pression de vapeur

Le chlorure de sodium se vaporisant sous forme de monomère (NaCl (g)) et de dimère (Na₂Cl₂ (g)), il est nécessaire de connaître la fraction molaire de l'une de ces deux espèces ($x_{NaCl(g)}$ dans l'expression V.7) pour calculer la somme de leur pression partielle :

$$\sum P_i = x_{NaCl(g)} D \left(\frac{RT}{M_{NaCl}} \right) + (1 - x_{NaCl(g)}) D \left(\frac{RT}{M_{Na_2Cl_2}} \right) \quad (V. 7)$$

Dans cette expression, D désigne la densité de vapeur en régime de saturation. La fraction molaire de NaCl (g) peut être calculée à partir des données thermodynamiques publiées dans la littérature ^[100]. La constante d'équilibre de la réaction Na_2Cl_2 (g) \rightleftharpoons 2 NaCl (g) étant définie à la pression atmosphérique (pression du gaz de transport) par :

$$K_p = \frac{P_{\text{NaCl}}^2}{P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} = \frac{x_{\text{NaCl}}^2}{x_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^o}{RT}\right) \quad (\text{V. 8})$$

où $\Delta G_T^o = 2\Delta G_{f,T}^o(\text{NaCl}(g)) - \Delta G_{f,T}^o(\text{Na}_2\text{Cl}_2(g))$

$$x_{\text{NaCl}} + x_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = 1$$

et connaissant $\Delta G_{f,T}^o(\text{NaCl}(g))$ et $\Delta G_{f,T}^o(\text{Na}_2\text{Cl}_2(g))$ à 1333 K (respectivement -239.85 kJ.mol⁻¹ et -510.96 kJ.mol⁻¹), on obtient $x_{\text{NaCl}}=0.22$.

La somme des pressions partielles est égale à $2.77 \cdot 10^3$ Pa et est en bon accord avec les valeurs données dans la littérature (tableau V.2). Les deux premières valeurs indiquées dans le tableau V.2 sont moins précises que celle obtenue par Ewing et al (valeur obtenue par spectrométrie de masse à haute température) ou celle publiée dans le JANAF, car elles ne tiennent pas compte de la composition de la phase gazeuse.

L'appareillage que nous avons réalisé permet donc de déterminer des valeurs de densité de vapeur avec une faible incertitude.

Source	Pression (Pa)	Ecart (%) par rapport à la littérature
Am. Inst. of Chem. Eng. ^[101]	$2.45 \cdot 10^3$	+13
Fiock E.F. and Rodebush W.H. ^[102]	$2.45 \cdot 10^3$	+13
Ewing C.T. and Stern K.H. ^[79]	$2.95 \cdot 10^3$	-6
JANAF ^[100]	$2.63 \cdot 10^3$	+5

Tableau V. 2 : Pressions de vapeur totales au-dessus de NaCl (en Pa)

V-3 Influence de la composition sur la densité de vapeur des verres borosilicatés

Pour déterminer l'influence de la substitution alcaline $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ et celle des éléments suivants : césium, molybdène, tellure sur la densité de vapeur des verres borosilicatés au voisinage de leur température d'élaboration, nous avons évaporé pendant trois heures, à $1060\text{ }^\circ\text{C}$, les compositions 1, 3, 5, 6, 9 et 13. De façon similaire aux expériences réalisées avec NaCl , plusieurs débits de gaz d'azote ont été utilisés pour définir la zone de saturation (vitesse de vaporisation proportionnelle au débit de gaz) relative à chacune de ces compositions ; la figure V.8 illustre celle du verre 1. Les valeurs moyennes des densités de vapeur (vitesse*surface de l'échantillon/débit), obtenues en régime de saturation, sont données dans le tableau V.3 et sont représentées sur la figure V.9. Parmi ces résultats figure également, à titre de comparaison, la densité de vapeur du verre de référence "Eau-Légère" obtenue dans les mêmes conditions expérimentales que celle des verres précédents. On notera enfin, que la perte de masse engendrée pendant la montée et la descente en température des échantillons n'a jamais été prise en compte dans nos calculs, car cette valeur (comprise entre 0 et 1 mg) est négligeable par rapport à la quantité de matière volatilisée (contrairement à NaCl).

Vitesse $\cdot 10^2$ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

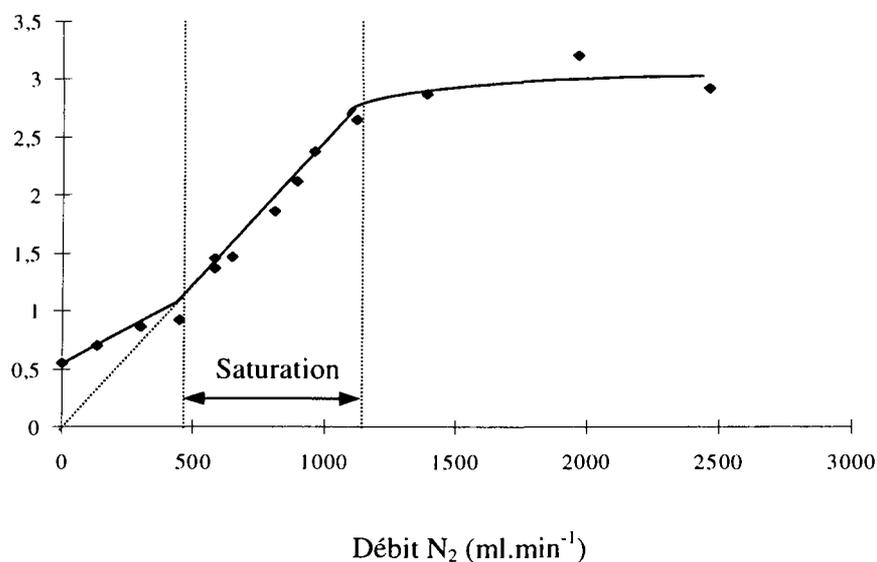


Figure V. 8 : Zone de saturation du verre 1 à $1060\text{ }^\circ\text{C}$ - $t=3\text{ h}$

Verre	Densité (mg.ml ⁻¹)
"Eau-Légère"	$1.98 \cdot 10^{-4} \pm 0.16 \cdot 10^{-4}$
13	$2.28 \cdot 10^{-4} \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$
9	$1.89 \cdot 10^{-4} \pm 0.06 \cdot 10^{-4}$
1	$1.18 \cdot 10^{-4} \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$
3	$0.74 \cdot 10^{-4} \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$
5	$0.56 \cdot 10^{-4} \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$
6	$0.35 \cdot 10^{-4} \pm 0.02 \cdot 10^{-4}$

Tableau V. 3 : Densités de vapeur des verres 1-3-5-6-9-13 et "Eau-Légère"

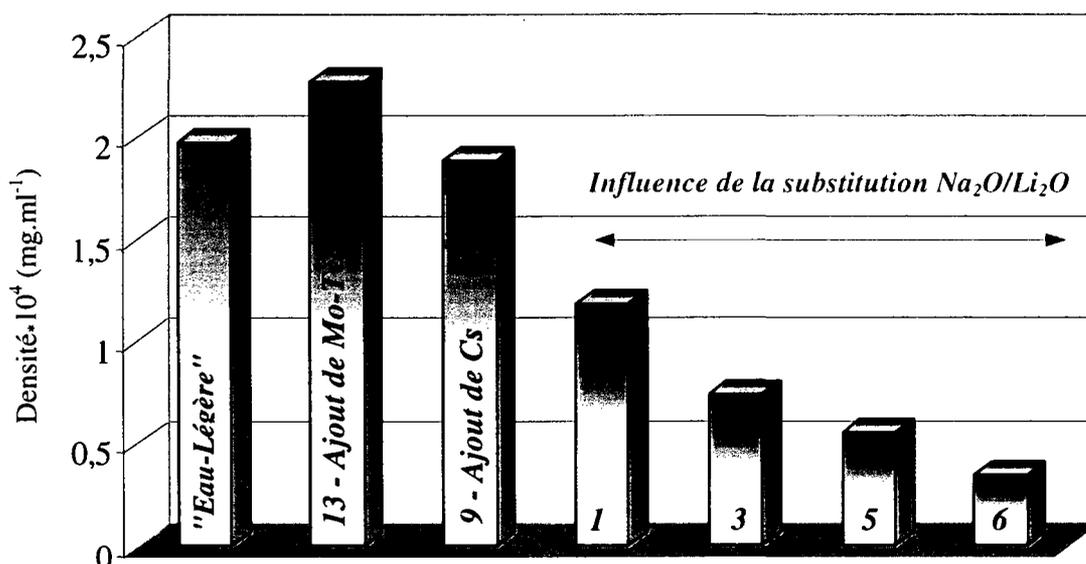


Figure V. 9 : Densités de vapeur des verres 1-3-5-6-9-13 et "Eau-Légère"

Ces résultats montrent, de façon analogue à ceux obtenus par spectrométrie de masse à haute température, que la substitution molaire de Na_2O par Li_2O diminue la densité de vapeur des verres borosilicatés. En comparant les résultats des verres 3 et 9 (sans et avec Cs_2O), on constate également que l'ajout de 0.37 % mol de Cs_2O , à taux d'alcalins constant, influence fortement la volatilité. La densité de vapeur du verre 9 est en effet égale à 2,5 fois celle du verre 3. L'influence du molybdène-tellure, quant à elle, est plus faible. L'ajout de ces deux éléments à la composition du verre 9 augmente seulement la densité du vapeur de ce dernier d'un facteur 1,2. Enfin, on constate que la volatilité du verre de référence "Eau-

Légère" est légèrement inférieure à celle du verre 13. Cependant, si on normalise leur densité de vapeur par la somme des pourcentages pondéraux des alcalins, du bore, du molybdène et du tellure relative à chacune de ces compositions, on obtient sensiblement la même valeur : $6.82 \cdot 10^{-4} \pm 0.54 \cdot 10^{-4} \text{ mg.ml}^{-1}$ pour le verre de référence et $6.69 \cdot 10^{-4} \pm 0.09 \cdot 10^{-4} \text{ mg.ml}^{-1}$ pour le verre 13. Il est donc possible, en première approximation, de simuler la volatilité d'un verre complexe par celle d'un verre simplifié.

A partir des densités de vapeur du verre 1 obtenues à 1060 °C, 1130 °C et 1200 °C (seul verre ayant été étudié à plusieurs températures), on montre également qu'il est possible d'estimer la volatilité d'un verre quelle que soit la température étudiée. En supposant que NaBO_2 (g) soit la seule espèce qui s'évapore de manière significative au-dessus du verre 1, on constate en effet sur la figure suivante, que le logarithme de sa pression partielle suit une fonction linéaire en $1/T$. L'extrapolation des résultats ($\log(PA)=20.45-12511.3/T$ avec $A=2.6 \cdot 10^9 \pm 2.5 \cdot 10^8$) obtenus entre 780 °C et 830 °C par spectrométrie de masse couplée à des cellules multiples d'effusion de Knudsen confirme ce résultat.

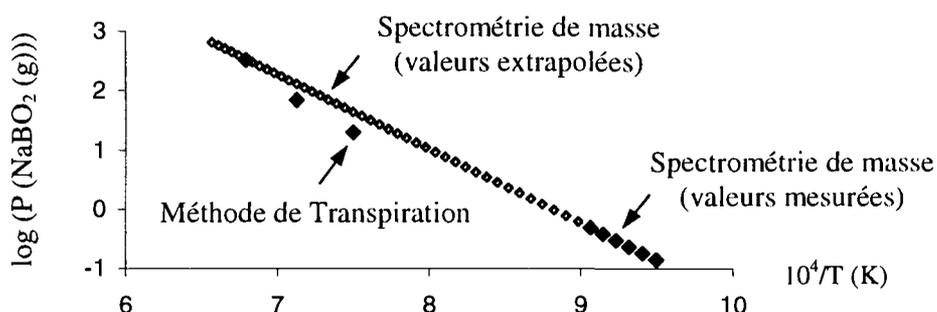


Figure V. 9^{bis} : Comparaison des pressions partielles de NaBO_2 (g) calculées par la méthode de Transpiration avec celles extrapolées selon la régression linéaire en $1/T$ obtenue par spectrométrie de masse à haute température (P en Pascal) - verre 1

V-4 Nature des éléments présents en phase vapeur à 1060 °C

Pour déterminer la nature chimique des espèces gazeuses, au-dessus des verres étudiés (à l'exception du verre 5) à 1060 °C, nous avons analysé par ICP-AES les solutions de rinçage obtenues après dissolution à l'acide nitrique 0.1 N des condensats formés en régime de saturation. Les résultats d'analyse élémentaire, convertis en masse d'oxyde, sont regroupés dans le tableau suivant.

(mg)	Verre 6	Verre 3	Verre 1	Verre 9	Verre 13	"Eau-Légère"
B ₂ O ₃	3.66	5.07	7.16	6.38	6.19	5.46
Na ₂ O	-	3.42	5.90	2.84	2.68	2.93
Li ₂ O	1.04	0.28	-	0.23	0.21	0.23
CaO	0.60	0.34	0.04	0.06	0.01	-
Cs ₂ O	-	-	-	10.60	10.07	5.70
MoO ₃	-	-	-	-	0.49	0.46
TeO ₂	-	-	-	-	4.24	0.95
CdO	-	-	-	-	-	0.06
RuO ₂	-	-	-	-	-	0.02

Tableau V. 4 : Pertes de masse à 1060 °C des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" exprimées en mg d'oxyde

Outre la volatilité du bore et des alcalins, ces résultats mettent en évidence la présence en phase gazeuse :

- de calcium, sauf au-dessus du verre de référence "Eau-Légère",
- de molybdène et de tellure au-dessus du verre 13 et du verre de référence,
- de cadmium et de ruthénium au-dessus du verre de référence.

Le tableau V.5, dans lequel nous avons reporté le nombre de moles d'oxyde évaporé, montre par ailleurs qu'il y a égalité, pour chacun des verres étudiés, entre le nombre de moles de bore et le nombre de moles correspondant à la somme des alcalins et du calcium. Le sodium, le lithium, le césium et probablement le calcium sont donc présents en phase gazeuse sous forme de borate ; la méthode de Transpiration ne permet pas de faire la différence entre les monomères et les dimères. Elle ne permet pas non plus d'observer la vaporisation d'éléments métalliques. De ce fait, nous ne ferons pas de supposition sur la nature des autres espèces volatilisées et les comptabiliserons sous forme d'oxyde. Les fractions molaires de ces espèces volatiles sont données dans le tableau V.6.

(mole)	Verre 6	Verre 3	Verre 1	Verre 9	Verre 13	"Eau-Légère"
B ₂ O ₃	5.3 10 ⁻⁵	7.3 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁴	9.2 10 ⁻⁵	8.9 10 ⁻⁵	7.8 10 ⁻⁵
Na ₂ O	-	5.5 10 ⁻⁵	9.5 10 ⁻⁵	4.6 10 ⁻⁵	4.3 10 ⁻⁵	4.7 10 ⁻⁵
Li ₂ O	3.5 10 ⁻⁵	9.4 10 ⁻⁶	-	7.7 10 ⁻⁶	7.0 10 ⁻⁶	7.7 10 ⁻⁶
CaO	1.1 10 ⁻⁵	6.1 10 ⁻⁶	7.3 10 ⁻⁷	1.1 10 ⁻⁶	1.8 10 ⁻⁷	-
Cs ₂ O	-	-	-	3.8 10 ⁻⁵	3.6 10 ⁻⁵	2.0 10 ⁻⁵
MoO ₃	-	-	-	-	3.4 10 ⁻⁶	3.2 10 ⁻⁶
TeO ₂	-	-	-	-	2.7 10 ⁻⁵	6.0 10 ⁻⁶
CdO	-	-	-	-	-	4.7 10 ⁻⁷
RuO ₂	-	-	-	-	-	1.5 10 ⁻⁷

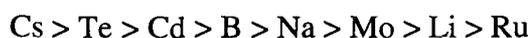
Tableau V. 5 : Volatilité des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" exprimée en nombre de moles d'oxyde

(%)	Verre 6	Verre 3	Verre 1	Verre 9	Verre 13	"Eau-Légère"
Na-BO ₂	-	78.0	99.3	49.5	42.4	59.0
Li-BO ₂	76.0	13.3	-	8.3	6.9	9.8
Ca-BO ₂	24.0	8.7	0.7	1.2	0.2	-
Cs-BO ₂	-	-	-	41.0	35.5	25.0
MoO ₃	-	-	-	-	1.7	2.0
TeO ₂	-	-	-	-	13.3	3.8
CdO	-	-	-	-	-	0.3
RuO ₂	-	-	-	-	-	0.1

Tableau V. 6 : Fractions molaires des espèces gazeuses au-dessus des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" (Na-BO₂ : Na₂O associé à B₂O₃ pour former NaBO₂ ou Na₂(BO₂)₂)

Si on normalise enfin les pertes de masse indiquées dans le tableau V.4 par le pourcentage pondéral de chaque oxyde contenu dans ces verres (tableau V.7), on remarque que la volatilité :

- du sodium et du bore diminuent en présence de lithium et de césium.
- du calcium augmente en présence de lithium, diminue en présence sodium et de césium dans les verres simplifiés, et devient négligeable en présence de molybdène, tellure, cadmium et ruthénium dans les verres complexes. Ces deux derniers éléments diminuent également la volatilité du tellure.
- du lithium est peu influencée par la présence des autres éléments.
- suit la progression suivante au-dessus du verre R7T7 :



	Verre 6	Verre 3	Verre 1	Verre 9	Verre 13	"Eau-Légère"
B ₂ O ₃	5.0 10 ⁻³	7.5 10 ⁻³	1.0 10 ⁻²	9.5 10 ⁻³	9.5 10 ⁻³	9.7 10 ⁻³
Na ₂ O	-	7.0 10 ⁻³	8.7 10 ⁻³	6.0 10 ⁻³	5.7 10 ⁻³	7.2 10 ⁻³
Li ₂ O	3.0 10 ⁻³	2.7 10 ⁻³	-	2.4 10 ⁻³	2.3 10 ⁻³	3.0 10 ⁻³
CaO	1.9 10 ⁻³	1.1 10 ⁻³	1.4 10 ⁻⁴	2.0 10 ⁻⁴	3.5 10 ⁻⁵	-
Cs ₂ O	-	-	-	0.15	0.15	0.13
MoO ₃	-	-	-	-	6.2 10 ⁻³	6.5 10 ⁻³
TeO ₂	-	-	-	-	0.4	0.13
CdO	-	-	-	-	-	0.05
RuO ₂	-	-	-	-	-	5 10 ⁻⁴

Tableau V. 7 : Fractions pondérales des oxydes volatils verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère"

En conséquence, la volatilité des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire est dominée par la contribution du césium et semble être gouvernée par les interactions qui règnent entre chaque oxyde de constitution. Ce résultat sera confirmé dans la troisième partie de ce mémoire. Dans le paragraphe suivant, nous essayons d'identifier les mécanismes qui aboutissent à cette volatilité.

V-5 Identification des mécanismes de volatilité à haute température

La volatilité peut être considérée comme la résultante de trois mécanismes :

- transport des éléments volatils à l'intérieur de la matrice vitreuse
- échange à l'interface verre/phase vapeur
- transport au sein de la phase vapeur

En règle générale, on admet qu'elle est limitée par les mécanismes dont la cinétique est la plus lente, c'est à dire les deux premiers. Plusieurs méthodes expérimentales permettent de les identifier. L'une d'entre elles consiste à étudier la perte de masse cumulée d'un échantillon en fonction du temps. Afin de réaliser cette étude, nous avons évaporé en régime de saturation le verre 1 (débit d'azote utilisé : 577 ml.min⁻¹) et le verre de référence "Eau-Légère" (débit d'azote utilisé : 357 ml.min⁻¹) à 1060 °C, pendant des intervalles de temps allant de 0 à 16 heures. Le tableau suivant donne les pertes de masse mesurées à l'issue de chaque expérience.

Temps (heure)	Verre 1 (mg)	Verre "Eau-Légère" (mg)
0.33	3.0	-
0.50		3.5
0.66	3.2	-
1	5.2	6.0
2	8.7	10.2
3	12.4	11.8-12.7
4	16.9	16.0
5	20.3	-
6	22.5	23.3
16	54.3	44.1

Tableau V. 8 : Pertes de masse du verre 1 et du verre "Eau-Légère" en fonction du temps, à 1060 °C

Sur la figure V.10, on constate que ces pertes de masse suivent à long terme, comme c'est le cas le plus souvent, une loi en racine carrée du temps.

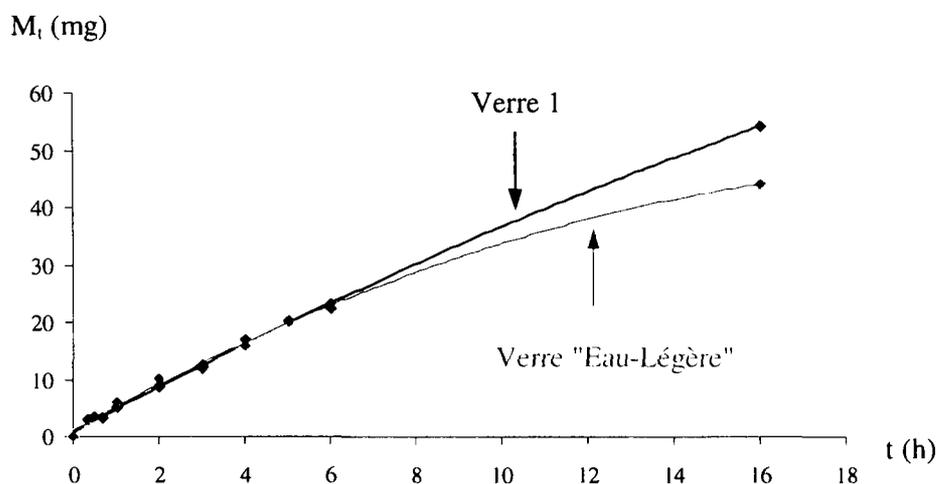


Figure V. 10 : Pertes de masse du verre 1 et du verre "Eau-Légère" en fonction du temps, à 1060 °C

V-5.1 recherche d'une équation simulant la perte de masse en fonction du temps

Pour simuler la décroissance dans le temps de la quantité évaporée, Preston et Turner^[103] furent les premiers à considérer l'apparition d'un gradient de concentration dans le bain fondu. Ils introduisirent de fait l'équation suivante :

$$\text{Log}\left(\frac{A-2x}{A}\right) = -kt \quad (\text{V. 9})$$

dans laquelle A (mg) désigne la quantité totale de composant volatil contenue dans le verre, x (mg) celle évaporée à l'instant t (sec) et k une constante. Cependant, cette équation suppose que le gradient de concentration est linéaire suivant la profondeur du bain de verre fondu et, lorsque x est grand, que $(A-2x)/A$ est négatif, ce qui est absurde.

Lorsque la quantité évaporée est faible, la formule de premier ordre de Barlow^[104] (équation V.10) donne en général de meilleurs résultats, mais dans le cas présent les pertes de masse sont telles que cette formule ne décrit pas, si ce n'est au début, la totalité du processus avec une précision suffisante.

$$-a \ln(b-x) = k_2 t + B \quad (\text{V. 10})$$

Ici, a (mg) est la quantité totale de verre, x (mg) la quantité totale évaporée à l'instant t (sec), b (mg) la masse de composant volatil dans le verre à $t=0$, K_2 et B des constantes.

Oldfield et al. ^[105] (verre étudié : borosilicate de sodium), résolvant l'équation de diffusion de Barrer ^[106] pour la diffusion d'un composant volatil traversant la surface d'un verre fondu et diffusant vers la phase gazeuse (l'échantillon est considéré comme une surface plane dans un milieu infini), ont pour leur part obtenu :

$$M_t = C_2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (V. 11)$$

où M_t (mg.cm^{-2}) est la quantité évaporée au temps t , C_2 (mg.cm^{-3}) la concentration initiale de composant volatil, et D ($\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$) le coefficient de diffusion du composant volatil dans le verre fondu. Pour un milieu semi-infini (en supposant que la concentration de composant volatil au fond du creuset C_2 reste inchangée pendant le processus d'évaporation) et les conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} C = C_2 & x > 0 & t = 0 \\ C = 0 & x < 0 & t = 0 \end{cases}$$

on a, si la concentration en composant volatil à la surface du verre est nulle, un profil de concentration défini ^[107] par :

$$\frac{C}{C_2} = \text{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \quad (V. 12)$$

et, en conséquence, une quantité évaporée au temps t égale à :

$$M_t = \int_0^{\infty} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = 2C_2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (V. 13)$$

Cependant, si l'on représente la perte de masse (par unité de surface, $S=5 \text{ cm}^2$) du verre 1 et celle du verre de référence "Eau-Légère" (il en serait de même si l'on représentait les pertes de chaque oxyde volatil) en fonction de la racine carrée du temps, on remarque sur la figure V.11 que l'étape initiale s'écarte toujours de la linéarité, et sur la figure V.12 (pertes de masse du verre 1 à 1060 °C, 1130 °C et 1200 °C - voir tableau V.9) que cette tendance est d'autant plus marquée que la température est élevée.

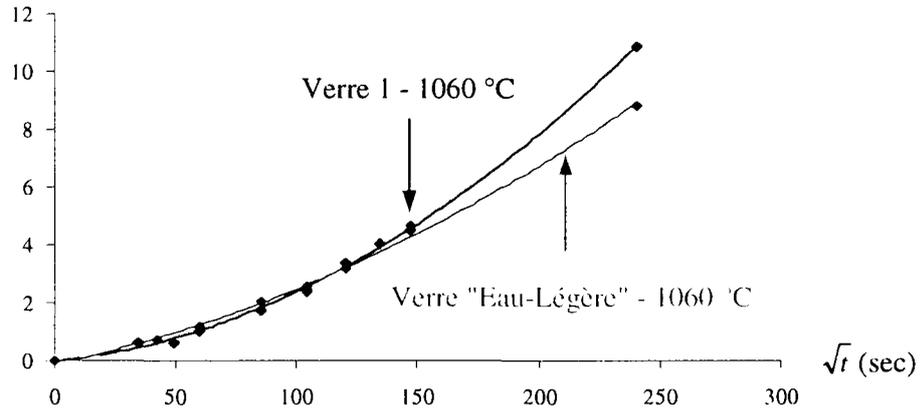


Figure V. 11 : Pertes de masse des verres 1 et "Eau-Légère" à 1060 °C, en fonction de \sqrt{t}

\sqrt{t} (sec)	Verre 1-1060 °C (mg.cm ⁻²)	Verre 1-1130 °C (mg.cm ⁻²)	Verre 1-1200 °C (mg.cm ⁻²)
30.00	-	-	1.50
34.62	0.60	-	-
42.43	-	1.34	2.34
48.97	0.64	-	-
60.00	1.04	2.16	3.68
84.85	1.74	4.28	6.36
103.92	2.48	5.72	8.82
120.00	3.38	7.64	10.72
134.16	4.06	-	-
146.97	4.50	10.82	15.76
240.00	10.86	25.72	35.00

Tableau V. 9 : Pertes de masse du verre 1 à 1060 °C, 1130 °C et 1200 °C

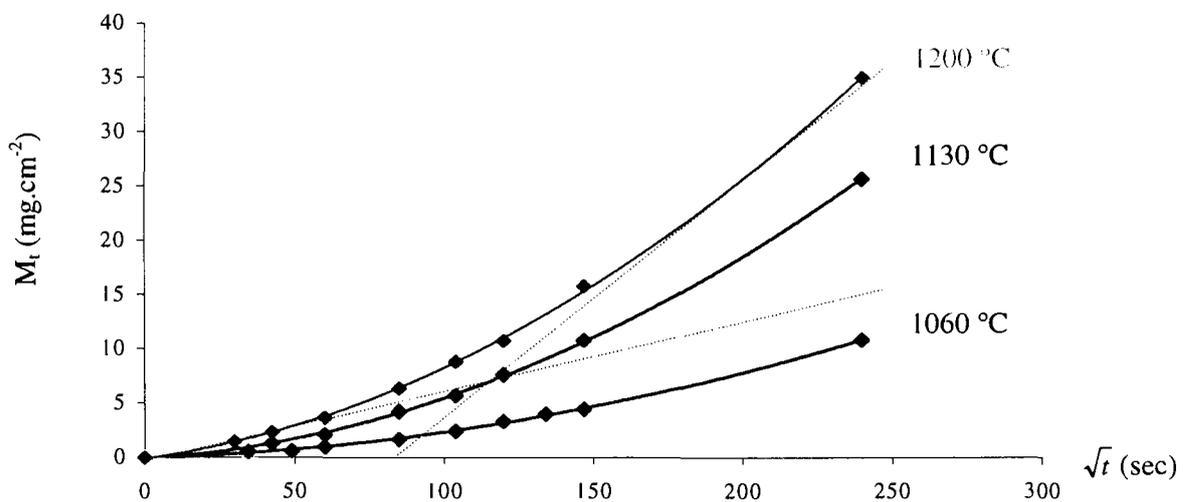


Figure V. 12 : Pertes de masse du verre 1 en fonction de \sqrt{t} à 1060 °C-1130 °C-1200 °C

Il est donc impossible de négliger cette phase initiale et de considérer le processus d'évaporation comme un simple mécanisme de diffusion. Ainsi, on est conduit à penser qu'il est nécessaire de prendre en compte un certain nombre de réactions superficielles (dues à une différence de concentration ou à une différence de densité), ce que Oldfield et al. ne considèrent absolument pas.

Traitement de la volatilité par un processus d'évaporation en surface accompagné d'un processus de diffusion

D'après Cranck [108], l'équation de diffusion accompagnée des conditions d'évaporation superficielle pour un corps semi-infini est définie par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ \text{Condition initiale : } C = C_2 \quad x > 0 \text{ (phase liquide)} \\ \text{Condition aux limites : } \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \alpha \delta_L = \alpha (C_S - C_o) \text{ (voir figure V.13)} \end{array} \right. \quad (V. 14)$$

où C désigne la concentration en phase liquide de la substance qui diffuse (s'évapore), C_s sa valeur en surface, C_o la concentration supposée en équilibre avec la concentration en phase gazeuse, et α une constante de proportionnalité.

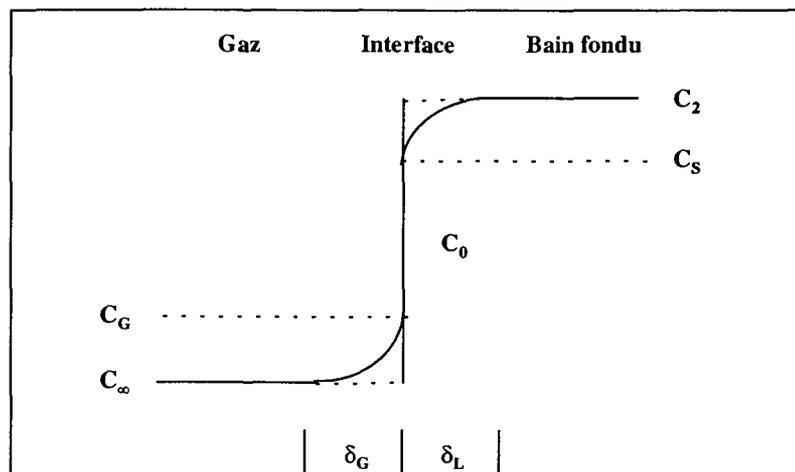


Figure V. 13 : Schéma d'une interface liquide/gaz

Si l'on résout cette équation en considérant le coefficient de diffusion D et C_o comme des constantes, on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{C - C_2}{C_o - C_2} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - e^{hx+h^2Dt} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right\} \quad (\text{V. 15})$$

où h (cm^{-1}) est égal à α sur D (l'inverse de ce rapport représente l'épaisseur sur laquelle l'interface verre/gaz présente un gradient de concentration). La constante de proportionnalité α est ainsi nommée constante de vitesse d'évaporation superficielle apparente, et la quantité totale de composant volatil ayant traversé la surface à l'instant t s'écrit :

$$M_t = \frac{C_2 - C_o}{h} \left\{ e^{h^2Dt} \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt}) - 1 + 2h\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right\} \quad (\text{V. 16})$$

Pour des temps d'évaporation importants, la simplification suivante peut être utilisée :

$$e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \frac{1}{2} \frac{3}{z^5} \dots \right) \quad (\text{V. 17})$$

Dans ce cas, on retrouve (si on néglige C_o par rapport à C_2 , voir ci-dessous) l'expression V.13, à laquelle s'ajoute un terme (C_2/h) qui traduit l'écart à la linéarité de la période initiale.

$$M_t = 2C_2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - \frac{C_2}{h} \quad (\text{V. 18})$$

Cependant, lorsqu'on applique l'équation V.16 au phénomène d'évaporation à partir d'un verre fondu, les points suivants posent problèmes :

- Cette équation suppose que la profondeur du creuset est illimitée alors qu'il possède, dans la réalité, une profondeur finie. Toutefois, si le gradient de concentration qui se forme dans le liquide fondu n'atteint pas le fond du creuset, il n'est pas nécessaire de considérer sa profondeur comme illimitée et l'équation V.16 peut être résolue, en négligeant d'une part la concentration C_o (la fuite du composant volatil dans la phase gazeuse étant, du fait de l'entrée de gaz, extrêmement rapide, la différence $(C_2 - C_o)$ peut être considérée égale à C_2), et d'autre part en connaissant les valeurs de M_t , t et C_2 . Le verre étant délimité par deux sources planes (x étant compris entre $-l$ et $+l$), l'équation suivante ^[109] (satisfaisant aux

mêmes conditions d'évaporation superficielle que l'équation V.14) permet également, dans ce cas, de calculer α et D :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt/l^2)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (V. 19)$$

Ici, M_t désigne la quantité évaporée au temps t , M_∞ la quantité évaporée à $t=\infty$, l (cm) la profondeur du bain fondu, L un nombre sans dimension défini par l'égalité V.20, et β_n la $n^{\text{ième}}$ racine de l'équation V.21 (d'après Cranck ^[109], ou Carslaw et Jaeger ^[110], on obtient différentes valeurs de L jusqu'au 6^{ième} degré).

$$L = \frac{l\alpha}{D} \quad (V. 20)$$

$$\beta_n \tan \beta_n = L \quad (V. 21)$$

- L'équation V.16 considère, par hypothèse, que D est indépendant de C , alors que ces deux paramètres sont vraisemblablement intercorrélés. Dans tous les cas où l'évaporation n'est pas congruente, il se produit en effet un changement de composition de la surface du verre qui modifie notablement les conditions d'évaporation par rapport aux conditions initiales. Il est donc nécessaire, lorsqu'on applique cette équation, de se limiter aux stades initiaux c'est à dire de limiter le domaine de traitement des résultats expérimentaux à un taux d'évaporation relativement faible. Dans nos calculs (voir p. 119), nous avons limité ce domaine à un taux d'évaporation au plus égal à 20 %. Au delà de cette valeur, nous avons utilisé l'équation V.11.

- Enfin, l'équation V.16 suppose qu'un seul élément s'évapore du bain fondu. Son application devient donc problématique lorsque plusieurs éléments diffusent simultanément au sein d'un liquide. En remplaçant la concentration initiale C_2 par la somme des concentrations initiales de chaque oxyde volatil, on montre cependant, dans le paragraphe IV-5.2, que les valeurs de M/C_2 calculées pour le verre 1 et le verre de référence "Eau-Légère" coïncident parfaitement avec les valeurs expérimentales. En conséquence, si l'équation V.16 ne permet pas de calculer le coefficient de diffusion intrinsèque de chaque élément volatil (on obtient des valeurs apparentes pour α et D), elle permet au moins de simuler correctement la perte de masse d'une matrice complexe en fonction du temps, et de fait, d'identifier le mécanisme de transport qui aboutit à sa volatilité.

Traitement de la volatilité par un processus de convection

Plusieurs types de convection peuvent avoir lieu dans un mélange fondu. A haute température (en dehors des phases d'élaboration et de refroidissement), on admet généralement que seule une différence de densité, due au phénomène d'évaporation, puisse être à l'origine de ce mécanisme de transport.

Si la volatilité d'un élément augmente la densité du verre en surface, il se crée alors une force gravitationnelle qui tend à rétablir l'homogénéité perturbée. Dans ce cas, la vitesse d'évaporation est indépendante du coefficient de diffusion et la quantité évaporée suit la loi exponentielle suivante ^[111] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left(\frac{-\alpha t}{l}\right) \quad (V. 22)$$

où, l est la profondeur de l'échantillon. Afin d'identifier la nature exacte du processus qui aboutit à la volatilité du verre 1 et à celle du verre de référence "Eau-Légère", nous avons donc utilisé cette équation et l'équation V.16.

V-5.2 modélisation des processus d'évaporation

L'équation V.16 incluant la fonction erreur, les paramètres h et D peuvent prendre plusieurs valeurs. Pour déterminer rapidement leur valeur exacte, nous avons développé un programme permettant de calculer les rapports M/C_2 les plus proches de ceux obtenus expérimentalement.

Ce programme a été validé à partir des résultats publiés par Terai et al ^[112] comme on peut le voir ci-après. Le tableau V.10 et la figure V.14 montrent, en effet, une bonne adéquation entre les valeurs de M/C_2 calculées par ce programme et celles définies expérimentalement par Terai et al.

t (h)	Valeurs de M_t/C_2 (cm) obtenues expérimentalement (calculées) par Terai et al.	Valeurs de M_t/C_2 (cm) obtenues par notre programme
1	0.0286 (0.0314)	0.0317
1.5	0.0402 (0.0439)	0.0435
2.5	0.0613 (0.0661)	0.0638
4	0.0890 (0.0953)	0.0897
5	0.1066 (0.1124)	0.1047
9	0.1581 (0.1707)	0.1550
16	0.2291 (0.2527)	0.2226
25	0.2863 (0.3373)	0.2920

Tableau V. 10 : Comparaison des valeurs de M_t/C_2 (cm) obtenues expérimentalement à 1380 °C par Terai et al^[112] (verre au plomb) avec celles obtenues par notre programme

1380 °C	Terai et al.	Notre programme
h (cm ⁻¹)	7.12	12.89
D (cm ² .sec ⁻¹)	1.77 10 ⁻⁶	1.13 10 ⁻⁶
α (cm.sec ⁻¹)	1.26 10 ⁻⁵	1.45 10 ⁻⁵

Tableau V. 11 : Comparaison des valeurs de h, D et α obtenues par Terai et al^[112] avec celles obtenues par notre programme

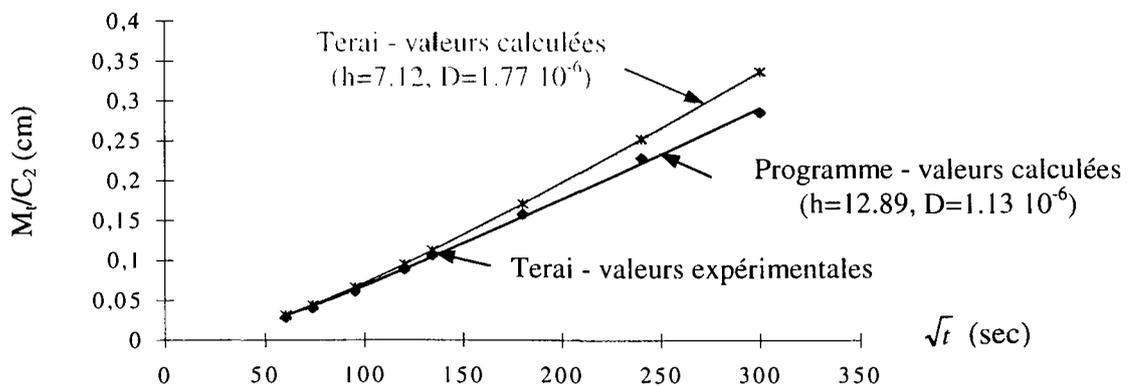


Figure V. 14 : Valeurs de M_t/C_2 calculées et obtenues expérimentalement par Terai^[112]

Ainsi, nous avons pu l'appliquer au verre 1 et au verre de référence "Eau-Légère". Les valeurs de α et D , pour lesquelles les valeurs calculées de Mt/C_2 coïncident parfaitement avec les valeurs expérimentales (tableau V.12 et figure V.15, C_2 -verre 1=650 mg.cm⁻³, C_2 - "Eau-Légère"=480.8 mg.cm⁻³), sont montrées dans le tableau V.13.

\sqrt{t} (sec)	Verre 1 1060 °C M/C_2 (cm) Exp./calculées	"Eau-Légère" 1060 °C M/C_2 (cm) Exp./calculées	Verre 1 1130 °C M/C_2 (cm) Exp./calculées	Verre 1 1200 °C M/C_2 (cm) Exp./calculées
0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
30.00	-	-	-	2.30 10 ⁻³ / 1.37 10 ⁻³
34.62	9.23 10 ⁻⁴ / 4.84 10 ⁻⁴	-	-	-
42.43	-	1.45 10 ⁻³ / 1.08 10 ⁻³	2.06 10 ⁻³ / 1.66 10 ⁻³	3.60 10 ⁻³ / 2.65 10 ⁻³
48.97	9.84 10 ⁻⁴ / 9.43 10 ⁻⁴	-	-	-
60.00	1.60 10 ⁻³ / 1.38 10 ⁻³	2.49 10 ⁻³ / 2.02 10 ⁻³	3.32 10 ⁻³ / 3.23 10 ⁻³	5.66 10 ⁻³ / 5.04 10 ⁻³
84.85	2.67 10 ⁻³ / 2.65 10 ⁻³	4.24 10 ⁻³ / 3.69 10 ⁻³	6.58 10 ⁻³ / 6.20 10 ⁻³	9.78 10 ⁻³ / 9.44 10 ⁻³
103.92	3.81 10 ⁻³ / 3.85 10 ⁻³	5.28 10 ⁻³ / 5.18 10 ⁻³	8.80 10 ⁻³ / 9.01 10 ⁻³	1.35 10 ⁻² / 1.35 10 ⁻²
120.00	5.20 10 ⁻³ / 4.99 10 ⁻³	6.65 10 ⁻³ / 6.55 10 ⁻³	1.17 10 ⁻² / 1.17 10 ⁻²	1.64 10 ⁻² / 1.73 10 ⁻²
134.16	6.24 10 ⁻³ / 6.12 10 ⁻³	-	-	-
146.97	6.92 10 ⁻³ / 7.20 10 ⁻³	9.69 10 ⁻³ / 9.05 10 ⁻³	1.66 10 ⁻² / 1.68 10 ⁻²	2.42 10 ⁻² / 2.44 10 ⁻²
240.00	1.67 10 ⁻² / 1.67 10 ⁻²	1.83 10 ⁻² / 1.88 10 ⁻²	3.95 10 ⁻² / 3.95 10 ⁻²	5.38 10 ⁻² / 5.37 10 ⁻²

Tableau V. 12 : Valeurs expérimentales et calculées de Mt/C_2 (cm) relatives au verre 1 (1060 °C - 1100 °C - 1200 °C) et au verre de référence "Eau-Légère" (1060 °C)

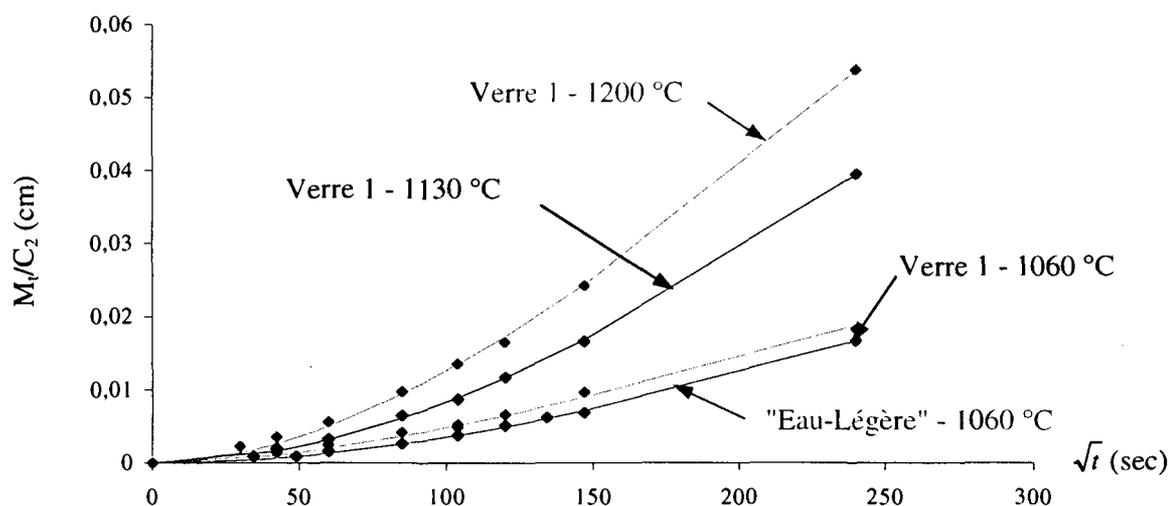


Figure V. 15 : Valeurs expérimentales (ϕ) et calculées (-) de Mt/C_2 (cm)

	Verre 1 1060 °C	"Eau-Légère" 1060 °C	Verre 1 1130 °C	Verre 1 1200 °C
D (cm ² .sec ⁻¹)	2.91 10 ⁻⁸ ± 0.25 10 ⁻⁸	1.34 10 ⁻⁸ ± 0.08 10 ⁻⁸	1.71 10 ⁻⁷ ± 0.05 10 ⁻⁷	1.64 10 ⁻⁷ ± 0.13 10 ⁻⁷
α (cm.sec ⁻¹)	4.27 10 ⁻⁷ ± 0.84 10 ⁻⁷	7.25 10 ⁻⁷ ± 0.80 10 ⁻⁷	9.94 10 ⁻⁷ ± 0.63 10 ⁻⁷	1.66 10 ⁻⁶ ± 0.30 10 ⁻⁶

Tableau V. 13 : Valeurs de D et α relatives aux verres 1 et "Eau-Légère"

En résolvant l'équation V.22, on obtient des valeurs de α (voir tableau V.14) du même ordre de grandeur que celles présentées ci-dessus, mais on remarque sur la figure V.16 que celles-ci ne permettent pas de simuler correctement les variations de M_t/M_∞ en fonction du temps.

(cm.sec ⁻¹)	Verre 1 1060 °C	"Eau-Légère" 1060 °C
α	3.09 10 ⁻⁷ ± 0.9 10 ⁻⁷	3.60 10 ⁻⁷ ± 1 10 ⁻⁷

Tableau V. 14 : Valeurs de α déduites de l'équation de convection

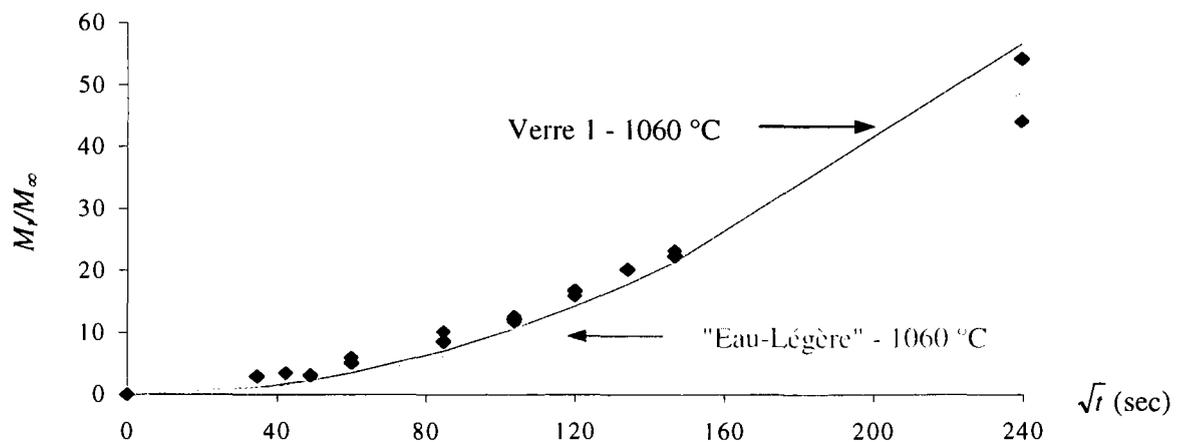


Figure V. 16 : Valeurs expérimentales (◊) et calculées (-) de M_t/M_∞

Par conséquent, la volatilité du verre 1 et celle du verre de référence "Eau-Légère" sont, dans la gamme de température étudiée, contrôlées simultanément par la diffusion des substances volatiles et leur vitesse d'évaporation en surface.

V-5.3 relation entre la vitesse d'évaporation et la structure des verres borosilicatés

Au-dessus du verre 1, la phase vapeur est constituée à 99 % environ de borates de sodium. On peut donc considérer ce verre, en terme de diffusion, comme un système binaire et le coefficient D que nous avons calculé, comme une combinaison linéaire des coefficients de diffusion intrinsèques de Na₂O et de B₂O₃ :

$$D = N_{B_2O_3} D_{B_2O_3} + N_{Na_2O} D_{Na_2O} \quad (V. 23)$$

Dans un système binaire A-B, on démontre ^[113] que les coefficients de diffusion intrinsèques de A et B peuvent se mettre sous la forme :

$$D_A = M_{AA} kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (V. 24)$$

$$D_B = M_{BB} kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right) \quad (V. 25)$$

équations où M_{AA} et M_{BB} sont les mobilités, et γ_A et γ_B les coefficients d'activité. Si la solution est idéale, ou suffisamment diluée, le coefficient d'activité du solvant est égal à 1 et $D_i = D_i^*$ (D_i^* : coefficient d'auto-diffusion de l'espèce i). Dans le cas d'une solution concentrée, on a donc :

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (V. 26)$$

Le coefficient de diffusion intrinsèque est le produit du coefficient d'auto-diffusion par un terme qui traduit l'écart à l'idéalité. Cette relation porte le nom d'équation de Darken.

Ainsi, en combinant les équations précédentes, et compte tenu de l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} = - \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \quad (V. 27)$$

on peut également exprimer D en fonction des coefficients $D_{Na_2O}^*$ et $D_{B_2O_3}^*$:

$$D = \left(N_{B_2O_3} D_{B_2O_3}^* + N_{Na_2O} D_{Na_2O}^* \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln N_{Na_2O}} \right) \quad (V. 28)$$

et montrer de façon plus précise, que la volatilité du verre 1 est un processus thermiquement activé qui dépend de la mobilité des espèces diffusantes, de leur concentration respective, et de leurs interactions mutuelles. Elle est contrôlée par l'espèce qui diffuse la plus rapidement. D'après Chakraborty ^[114], les coefficients de diffusion des alcalins, dans les verres silicatés à 1300 °C, sont typiquement de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ et ceux des cations formateurs de réseau vitreux de l'ordre de 10^{-10} à $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Le coefficient de diffusion apparent du verre 1 est donc contrôlé, en toute vraisemblance, par Na_2O .

En règle générale, l'expérience indique que ces coefficients de diffusion suivent la relation d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (V. 29)$$

où E_D est l'énergie d'activation, D_0 le facteur de fréquence et R la constante des gaz parfaits. Dans le cas du verre 1, on constate sur la figure V.17, malgré un manque de points expérimentaux, que cette loi n'est vraisemblablement pas satisfaite.

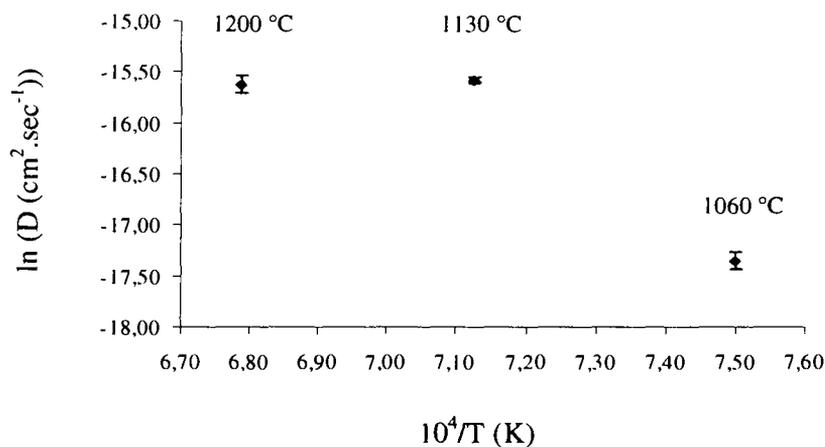


Figure V. 17 : Logarithme népérien de D en fonction de $10^4/T$ (K) - verre 1

Pour tenter d'expliquer ce comportement souvent observé en présence de liquides fragiles ^[115, 116], nous avons étudié par Résonance Magnétique Nucléaire haute température la mobilité intrinsèque du sodium.

Description du phénomène de relaxation nucléaire

Après une impulsion radiofréquence, on rappelle que l'aimantation se reconstruit suivant l'axe du champ principal. Ce retour à l'équilibre se fait en un temps variable qui dépend du système de spins étudié. Il est caractérisé par deux temps de relaxation T_1 et T_2 , dont les significations apparaissent très clairement lorsqu'on résout, dans le référentiel tournant, les équations différentielles de Bloch (voir p.26) définies par :

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y (B_o - w/\gamma) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x (B_o - w/\gamma) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_o - M_z}{T_1}\end{aligned}\quad (V. 30)$$

En introduisant l'aimantation transversale complexe $M_t = M_x + iM_y$ et la fréquence de précession $\nu' = (\gamma B_o - w)/2\pi$ (fréquence de précession dans le référentiel tournant), on obtient en effet, à partir du système suivant :

$$\begin{aligned}\frac{dM_t}{dt} &= -\left(\frac{1}{T_2} - 2i\pi\nu'\right)M_t \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_o - M_z}{T_1}\end{aligned}\quad (V. 31)$$

et compte tenu des conditions initiales $M_t(0) = M_o$ et $M_z(0) = 0$:

$$M_t = M_o \exp(-t/T_2) \exp(2i\pi\nu' t) \quad (V. 32)$$

d'où

$$\begin{aligned}M_x &= M_o \exp(-t/T_2) \cos(2\pi\nu' t) \\ M_y &= M_o \exp(-t/T_2) \sin(2\pi\nu' t) \\ M_z &= M_o [1 - \exp(-t/T_1)]\end{aligned}\quad (V. 33)$$

Si l'impulsion radiofréquence qui amène l'aimantation dans le plan de mesure n'est pas une impulsion à $\pi/2$ mais une impulsion d'angle α , il est nécessaire de multiplier les deux premières équations par un facteur $\sin \alpha$, et la dernière par un facteur $\cos \alpha$. On note également, que M_z retrouve sa valeur d'équilibre M_o lorsque $t = 5T_1$. Dans ce cas, toute l'aimantation transversale disparaît.

Ainsi, le temps T_1 , appelé temps de relaxation longitudinale ou temps de relaxation spin-réseau, mesure le temps nécessaire pour que l'aimantation nucléaire M_z retrouve sa valeur d'équilibre M_0 . Le temps T_2 , appelé temps de relaxation transverse ou temps de relaxation spin-spin, correspond à la perte de cohérence de phase (M_x et M_y tendent vers zéro). Tous les noyaux n'ayant pas la même fréquence de précession, en raison des nombreuses perturbations (dipolaires, quadripolaires...) présentes dans l'échantillon, il existe en fait un second facteur T_2^* qui caractérise cette disparition de l'aimantation du plan Oxy. Celui-ci est dû à la défocalisation de l'aimantation dans le référentiel tournant (ce qui accélère la disparition de l'aimantation transverse) et est défini par :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{inhomogénéités}}$$

Dans les cas simples (spin $1/2$, sans anisotropie), il peut être visualisé par l'enveloppe de l'aimantation dont la transformée de Fourier fournit une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\nu_{1/2}$:

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (\text{V. 34})$$

Le temps T_2 (valeur intrinsèque de la relaxation transverse) peut, quant à lui, être mesuré par une séquence d'impulsion spécifique qui sera décrite ultérieurement.

D'un point de vue phénoménologique, ce retour de l'aimantation suivant l'axe du champ principal correspond à une perte d'énergie du système de spins étudié. En spectroscopie, la perte d'énergie se fait soit par émission spontanée d'un photon, soit par émission stimulée. L'émission spontanée étant très faible ^[117], ce sont les parties fluctuantes des interactions (dipolaires, quadripolaires...), en moyenne nulles, qui stimulent le phénomène de relaxation. Ces fluctuations proviennent des mouvements atomiques et induisent une modification du champ local perçu par les noyaux. De cette modification résulte d'une part la perte des cohérences et d'autre part le transfert d'énergie entre le système de spins et le réseau (relaxation longitudinale).

La relaxation étant issue des mouvements microscopiques, la connaissance de T_1 et T_2 est donc susceptible de nous apporter des renseignements très utiles sur la dynamique du matériau analysé. Tout le problème réside alors dans la connaissance des mouvements mis

en jeu. En raison de leur complexité, on est, en général, amené à faire des hypothèses sur ces derniers. Pour des noyaux de spin supérieur à 1/2, comme c'est le cas du sodium (^{23}Na : $I=3/2$), on utilise un modèle de relaxation quadripolaire par réorientation des molécules dans le liquide. Chaque molécule créant un gradient de champ électrique sur le noyau qu'elle contient, l'interaction quadripolaire perçue par ce noyau va dépendre de l'orientation de la molécule dans le champ principal. Ainsi, en prenant le même modèle de réorientation moléculaire que celui développé par Bloembergen, Purcell et Pound (modèle BPP) ^[118], on obtient, à haute température, l'expression suivante ^[117] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right) \tau_c \quad (\text{V. 35})$$

dans laquelle, les temps de relaxation T_1 et T_2 sont directement reliés au temps de corrélation du mouvement τ_c , signature de la dynamique du système étudié (C_Q : constante de couplage quadripolaire, η_Q : paramètre d'asymétrie). En général, ce dernier est de type thermiquement activé :

$$\tau_c = \tau_0 e^{E/RT} \quad (\text{V. 36})$$

Si l'égalité V.35 est satisfaite ($1/T_1=1/T_2$), on pourra donc comparer les phénomènes mis en jeu dans la relaxation par rapport aux phénomènes de viscosité. Si elle n'est pas satisfaite, cette comparaison devient impossible car il n'existe pas de solution simple pour décrire le phénomène de relaxation quadripolaire. En effet, le retour à l'équilibre de l'aimantation est, dans ce cas, caractérisé par plusieurs constantes de relaxation.

Mesure des temps de relaxation T_1 - T_2^* et détermination du temps caractéristique

Le temps de relaxation spin-réseau est mesuré par une séquence d'impulsions dite de "saturation-récupération" (figure V.18). Cette séquence consiste dans un premier temps, à saturer l'aimantation (disparition du signal) en appliquant n impulsions de $\pi/2$ espacées d'un temps inférieur à $5T_1$. Au bout d'un temps τ , l'aimantation se "reconstruit" selon :

$$M_z = M_0 (1 - e^{-\tau/T_1}) \quad (\text{V. 37})$$

L'application d'une impulsion $\pi/2$ (dite impulsion de lecture) dans un second temps, permet alors d'amener cette aimantation dans le plan de mesure Oxy et d'enregistrer le signal de

précession libre correspondant. Pour déterminer T_1 , on renouvelle plusieurs fois cette séquence (délai d'attente entre deux séquences successives : $\sim 5T_1$), on mesure l'intensité I du signal obtenu après transformée de Fourier, et on applique enfin l'équation suivante :

$$\ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\tau}{T_1} \quad (V. 38)$$

dans laquelle I_0 désigne l'aimantation à l'équilibre.

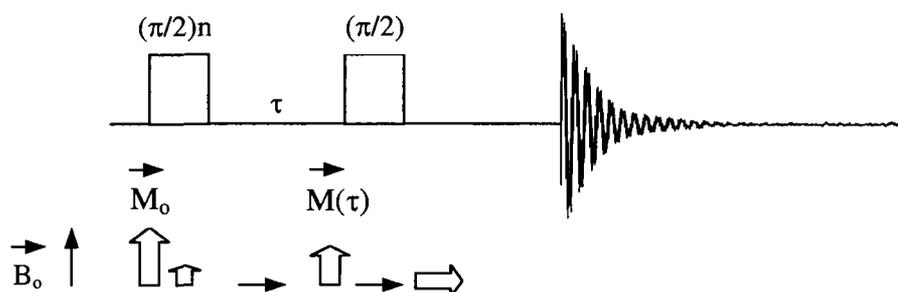


Figure V.18 : Description de la séquence d'impulsions utilisée pour mesurer T_1

Le temps de relaxation spin-spin est mesuré par une séquence d'impulsions connue sous le nom de Carr-Purcell (figure V.19). Cette séquence peut être décrite de la manière suivante : une impulsion de $(\pi/2)_x$ bascule l'aimantation M_0 le long de y' dans le repère tournant. Pendant la période d'évolution, les vecteurs aimantation des diverses parties de l'échantillon vont précesser à des vitesses différentes et le signal va décroître (défocalisation de l'aimantation). Une impulsion de $(\pi)_y$, appliquée au bout d'un temps τ , permet alors de faire une rotation par rapport à l'axe y' . Ceci a pour effet de refocaliser l'aimantation. La décroissance exponentielle des échos ainsi obtenus permet de mesurer T_2 . Pour cela, on utilise l'équation définie par :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\tau}{T_2} \quad (V. 39)$$

où I_0 désigne à nouveau l'aimantation à l'équilibre.

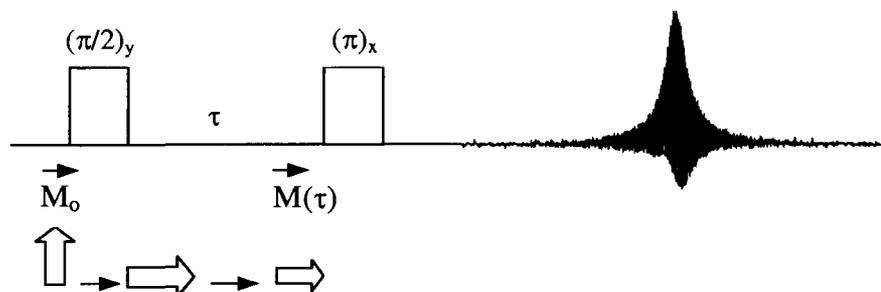


Figure V. 19 : Description de la séquence d'impulsions utilisée pour mesurer T_2

Résultats

Les temps de relaxation ont été mesurés entre 1040 °C et 1360 °C. Nous reportons ici les résultats obtenus pour le verre 1 (noyau étudié : ^{23}Na).

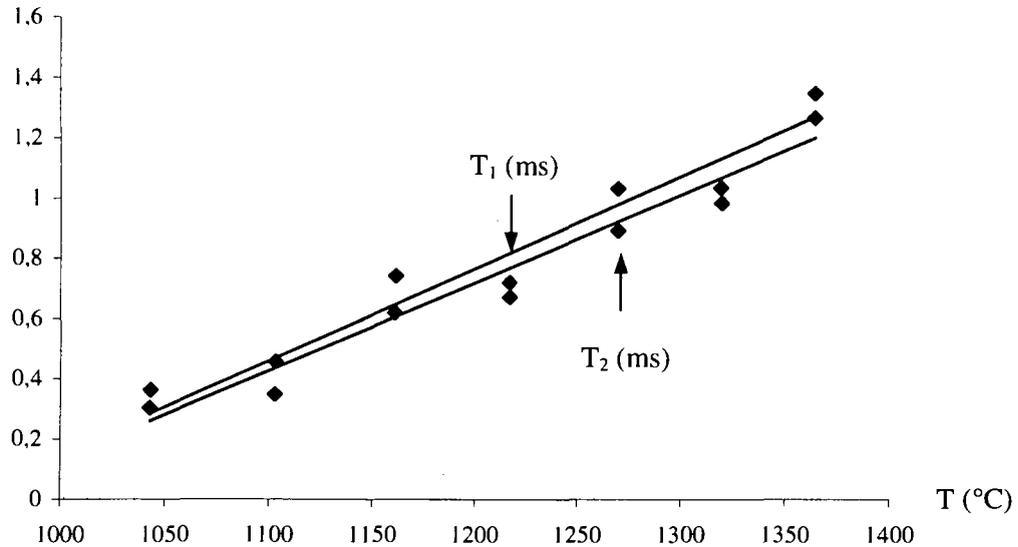


Figure V. 20 : Mesures de T_1 et T_2 pour le verre 1 (noyau étudié : ^{23}Na)

Dans cette gamme de température, on constate que $T_1=T_2$. Il est donc possible de comparer le temps de corrélation τ_c au temps caractéristique de la viscosité (l'équation V.35 étant satisfaite).

Pour calculer τ_c , il est nécessaire de connaître la constante de couplage dynamique

$C_Q^\eta = C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$. Celle-ci n'étant pas mesurable, nous avons utilisé par défaut la

constante de couplage quadripolaire mesurée à température ambiante ($C_Q^\eta = 2,3 \text{ MHz}$).

D'après l'équation de Maxwell, le temps caractéristique de la viscosité s'obtient en divisant la viscosité η (Pa.s) par le module de cisaillement à fréquence infinie G_∞ ($\log(G_\infty) = 10 \pm 0.5$ [115, 116, 119]) :

$$\tau_\eta = \frac{\eta}{G_\infty} \quad (\text{V. 40})$$

Pour obtenir, entre 1040 °C et 1360 °C, les valeurs de viscosité du verre 1 nécessaires à ce calcul, nous avons utilisé, au SCD, un viscosimètre rotatif de type Couette (HAAKE ME1700).

La figure V.21 montre les valeurs de τ_c et τ_η calculées par ces deux méthodes.

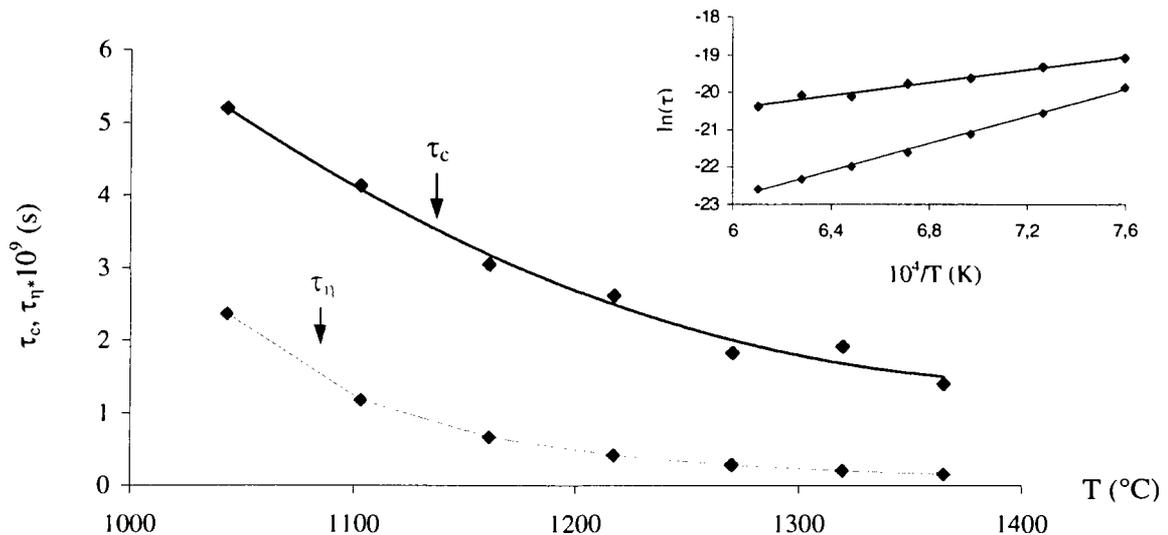


Figure V. 21 : Temps de corrélation des processus de relaxation RMN et d'écoulement visqueux - verre 1

Sur cette figure, on remarque :

- d'une part, que ces valeurs sont semblables compte tenu de la précision sur G_∞ . Les phénomènes de relaxation et de viscosité ont donc la même origine microscopique. L'énergie d'activation associée au phénomène de relaxation (équation V.36) est égale à 71 kJ.mol⁻¹ (77 kJ.mol⁻¹ à partir de la largeur de raie, voir p.62) et est en bon accord avec la valeur publiée par Chakraborty ^[114] pour les alcalins (~100 kJ.mol⁻¹). Celle associée à l'écoulement visqueux est égale à 42.5 kJ.mol⁻¹ et a été calculée en utilisant l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT).
- d'autre part, τ_c diminue avec la température. Ceci indique que la mobilité du sodium augmente. Si le facteur thermodynamique de l'équation V.24 augmente également (en posant $RT \ln \gamma_{Na_2O} = WN_{B_2O_3}^2$ et W le potentiel d'interaction entre Na₂O et B₂O₃, ce

facteur est égal à $1 - \frac{2W(N_{Na_2O}(1 - N_{Na_2O}))}{RT}$), on comprend alors pourquoi (W négatif)

le coefficient de diffusion apparent du verre 1 (figure V.17) croît entre 1060 °C et 1130 °C.

Pour expliquer le comportement de ce coefficient de diffusion apparent au-delà de 1130 °C, il est nécessaire de faire référence à la signature RMN du bore étudiée au début de ce mémoire. Au voisinage de 1100 °C, nous avons constaté un changement de coordinence de B^{IV} ayant pour effet une augmentation de B^{III} et du nombre d'oxygènes non pontants. Si l'on considère que ce changement de coordinence modifie l'interaction entre Na₂O et B₂O₃, de façon telle que le facteur thermodynamique de l'équation V.24 diminue avec la température, on peut alors expliquer la raison pour laquelle le coefficient de diffusion apparent du verre 1 reste constant, sur la figure V.17, à partir de 1130 °C.

V-6 Conclusion

Pour étudier la volatilité des verres borosilicatés au voisinage de leur température d'élaboration, nous avons conçu, réalisé et qualifié un appareillage utilisant la méthode de Transpiration. Celui-ci nous a permis de démontrer les points suivants :

- A 1060 °C, les alcalins et le calcium sont présents en phase vapeur sous forme de borates. Au-dessus du verre de référence "Eau-Légère", on observe également (à l'exception du calcium) la présence de cadmium, ruthénium, molybdène et tellure probablement sous forme d'oxydes.
- Le processus d'évaporation est contrôlé par la diffusion des substances volatiles au sein du bain fondu et, en même temps, par leur vitesse d'évaporation en surface. On a en effet montré, dans le domaine de température de nos expériences, que ces deux mécanismes de transport jouaient un rôle important. Il semble donc préférable d'utiliser l'équation de diffusion accompagnée d'évaporation en surface démontrée par Cranck plutôt que l'équation de diffusion simple publiée par Oldfield et al.. Toutefois, en raison des limitations propres de cette équation, il convient de restreindre son application aux phases initiales de l'évaporation et de considérer, pour la résoudre, la somme des concentrations initiales de chaque oxyde volatil. Dans ces conditions, on obtient des valeurs de coefficient

de diffusion apparent de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-7} $\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$ et des valeurs de α (constante de vitesse d'évaporation superficielle apparente) de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-6} $\text{cm}.\text{sec}^{-1}$.

- Le coefficient de diffusion apparent, et par conséquent la volatilité, dépendent de la structure du verre étudié, de la concentration des espèces volatiles présentes dans sa constitution, et des interactions mutuelles entre ces dernières. On a pu constater en effet à 1060 °C, que la substitution ou l'ajout de certains éléments volatils, essentiellement des alcalins (sodium, lithium, césium), avaient une forte influence sur la densité de vapeur des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire. On a montré par ailleurs, qu'un changement de structure (changement de coordinence du bore, par exemple) pouvait maintenir constant le taux d'évaporation d'un verre, malgré une élévation de température, en modifiant le type d'interaction entre deux éléments de constitution. Il s'avère donc nécessaire d'approfondir ces interactions, à partir de cas simples, pour espérer réduire la volatilité de verres complexes.

Troisième partie

**LES INTERACTIONS MOLECULAIRES
DANS LES VERRES BOROSILICATES ET LEUR INFLUENCE
SUR LA VOLATILITE**

CHAPITRE VI
MODELISATION THERMODYNAMIQUE
DES INTERACTIONS MOLECULAIRES

VI-1 Introduction

Pour étudier plus précisément l'influence des interactions moléculaires sur la volatilité des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire, il est nécessaire de trouver une relation qui permette de décrire un phénomène macroscopique à partir de données microscopiques. La pression de vapeur est l'une des rares mesures physiques qui soit susceptible de répondre à un tel besoin. On a vu en effet, au quatrième chapitre de ce mémoire, que cette grandeur dépendait des activités chimiques de chaque espèce volatile et par conséquent de leur coefficient d'activité ($a_i = \gamma_i x_i$). Ces espèces s'évaporant essentiellement sous la forme de borates d'alcalins, le problème se pose alors de connaître leur fraction molaire au sein des verres étudiés. En remplaçant l'activité de chaque espèce volatile par l'activité des différents oxydes qui la composent, on peut y remédier facilement mais *cela implique désormais que l'on sache exprimer les coefficients d'activité (ou les potentiels chimiques de mélange) de chaque oxyde de constitution*. Dans ce chapitre, nous présentons le traitement thermodynamique qui permet d'y parvenir. Nous déterminons ensuite l'influence des interactions entre Na_2O et Li_2O et B_2O_3 sur la pression de vapeur des verres numérotés de 1 à 6, et proposons enfin les équations qui permettent de prédire l'influence du césium sur la volatilité.

VI-2 Eléments de base de la thermodynamique statistique

La considération de l'énergie interne de chaque particule (atome, molécule) ramène l'énergie considérée à des niveaux extrêmement petits, au regard de la méthode phénoménologique. Le facteur d'échelle est le nombre d'Avogadro ($N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$) dont l'esprit est incapable de se faire une représentation. Pour ces faibles niveaux d'énergie, la dynamique classique se trouve mise en défaut et c'est la mécanique quantique qui peut

représenter le comportement discontinu de la matière. Nous ne développerons pas ici les bases de la mécanique quantique, il nous suffira d'accepter l'existence de cases quantiques j représentant l'"état" d'une particule. Un tel état quantique j possède une énergie interne ε_j . Réciproquement, à une valeur donnée de l'énergie ε_i peut correspondre g_i états quantiques distincts où g_i représente le nombre de dégénérescence d'un état énergétique i .

L'état phénoménologique du système global est représenté par ses variables extensives fondamentales : E , S , V et n . Si l'on appelle N_j le *nombre de particules ayant l'état quantique j* , l'équation de conservation du nombre de particules s'écrit :

$$\sum_j N_j = nN_a \quad (VI. 1)$$

où n est le nombre de moles et N_a le nombre d'Avogadro. L'équation de conservation de l'énergie traduit le premier principe :

$$\sum_j \varepsilon_j N_j = E \quad (VI. 2)$$

Le principe entropique est exprimé en cherchant la valeur maximale du nombre Ω de distributions de nN_a particules sur les divers niveaux ε_j occupés. La mécanique quantique pose en principe l'indiscernabilité des particules identiques qui occupent le même état j . Nous ne distinguerons donc pas les particules placées dans le même état j .

$$\Omega = \frac{(nN_a)!}{\prod_j N_j!} \quad (VI. 3)$$

La formule de Stirling valable pour les grands nombres P s'applique ici :

$$\ln(P!) = P \ln(P) - P \quad (VI. 4)$$

soit

$$\ln(\Omega) = -\sum_j N_j \ln\left(\frac{N_j}{nN_a}\right) \quad (VI. 5)$$

Ω étant maximum, on a :

$$d \ln \Omega = -\sum_j \ln\left(\frac{N_j}{nN_a}\right) dN_j = 0 \quad (VI. 6)$$

équation obtenue en tenant compte de la différentielle de la relation VI.1 qui impose :

$$\sum_j dN_j = 0 \quad (\text{VI. 7})$$

De la même façon, la différentielle de l'équation VI.2 s'écrit :

$$\sum_j \varepsilon_j dN_j = 0 \quad (\text{VI. 8})$$

C'est Lagrange qui a donné la méthode de résolution d'un ensemble de plusieurs relations différentielles simultanées, telles que les trois équations VI.6, VI.7 et VI.8. On construit à l'aide de deux multiplicateurs constants α et β une combinaison linéaire des trois équations :

$$\sum_j \left(\ln \left(\frac{N_j}{nN_a} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_j \right) dN_j = 0 \quad (\text{VI. 9})$$

La différentielle dN_j pouvant prendre une infinité de valeurs distinctes, l'équation précédente ne peut être satisfaite que si chaque facteur est individuellement nul :

$$N_j = nN_a \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (\text{VI. 10})$$

Probabilité d'occupation d'un état j

Appelons P_j cette probabilité et calculons sa valeur à partir de la relation VI.10 :

$$P_j = \frac{N_j}{nN_a} = \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (\text{VI. 11})$$

$$\text{Exprimons alors que } \sum_j P_j = 1 \quad (\text{VI. 12})$$

$$\text{et posons } Z = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (\text{VI. 13})$$

Il vient :

$$P_j = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_j)}{Z} \quad (\text{VI. 14})$$

La fonction Z , définie par l'équation VI.13, est la fonction essentielle de la thermodynamique statistique. On l'appelle *fonction de partition canonique*. On peut lui

donner deux expressions distinctes, selon que l'on somme sur l'ensemble des états quantiques j ou des états d'énergie i , dégénérés g_i fois :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_j) = \sum_j g_i \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (\text{VI. 15})$$

A volume et nombre de moles constants, la dérivée partielle de Z par rapport à β est donnée par :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} = - \sum_j \varepsilon_j \exp(-\beta \varepsilon_j) = - \frac{EZ}{nN_a} \quad (\text{VI. 16})$$

Cette expression, proportionnelle à l'énergie E , s'écrit aussi :

$$nN_a \left(\frac{\ln Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} = -E \quad (\text{VI. 17})$$

En exprimant E à l'aide de la relation de Van't Hoff :

$$E = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (\text{VI. 18})$$

où F est la fonction de Helmholtz (correspondant dans le formalisme entropique à la fonction fondamentale de Gibbs G), on obtient :

$$k\beta = \frac{1}{T} \quad (\text{VI. 19})$$

$$\text{et } knN_a \ln Z = - \frac{F}{T} \quad (\text{VI. 20})$$

Le coefficient k est arbitraire. Il ne dépend que des unités choisies. Dans le système international, on mesure l'énergie en joule et la température en Kelvin. Selon VI.20, k s'exprime donc en joule par Kelvin, par particule. C'est la constante de Boltzmann. Le produit kN_a est habituellement désigné par la constante des gaz parfaits R .

Ainsi, le potentiel chimique d'une particule i est défini par:

$$\mu_i = -knN_a T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j \neq N_i} \quad (\text{VI. 21})$$

VI-3 Influence de Na₂O, Li₂O et B₂O₃ sur la pression de vapeur des verres 1 à 6

VI-3.1 position du problème

Au-dessus des verres borosilicatés numérotés de 1 à 6, on a montré par spectrométrie de masse à haute température que les principales espèces gazeuses avaient pour nature chimique NaBO₂ (g) et/ou LiBO₂ (g). La pression de vapeur totale d'un verre contenant simultanément Na₂O et Li₂O (matrice de base du verre de référence "Eau-Légère") peut donc s'écrire comme la somme des pressions partielles de ces deux espèces :

$$P_T^m = P_{NaBO_2(g)}^m + P_{LiBO_2(g)}^m \quad (VI. 22)$$

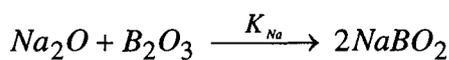
ou encore :

$$P_T^m = P_{NaBO_2(g)}^o a_{NaBO_2} + P_{LiBO_2(g)}^o a_{LiBO_2} \quad (VI. 23)$$

sachant que l'activité d'un constituant i dans un mélange donné est définie comme le rapport de la pression partielle du constituant i dans le mélange, sur la pression de vapeur du corps pur i :

$$a_i = \frac{P_i^m}{P_i^o} \quad (VI. 24)$$

A partir des deux réactions suivantes et de leur constante d'équilibre :



on a également :

$$a_{NaBO_2}^2 = K_{Na} a_{Na_2O} a_{B_2O_3} \quad (VI. 25)$$

$$a_{LiBO_2}^2 = K_{Li} a_{Li_2O} a_{B_2O_3} \quad (VI. 26)$$

Il est donc possible de remplacer, dans l'équation VI.23, les activités de NaBO₂ et de LiBO₂ par les activités de Na₂O, Li₂O et B₂O₃, dont on connaît les fractions molaires au sein des verres étudiés.

$$P_T^m = P_{NaBO_2(g)}^o K_{Na}^{1/2} a_{Na_2O}^{1/2} a_{B_2O_3}^{1/2} + P_{LiBO_2(g)}^o K_{Li}^{1/2} a_{Li_2O}^{1/2} a_{B_2O_3}^{1/2} \quad (VI. 27)$$

Si l'on considère à présent ces six verres (de fraction molaire totale d'alcalins $x=0.17$ (fraction molaire de Na_2O : αx)) comme étant issus d'une solution ternaire constituée de Na_2O , Li_2O et de " B_2O_3 + reste de la matrice vitreuse" ; on essayera par la suite de modéliser la pression de vapeur des verres numérotés de 1 à 6 en utilisant un modèle de mélange quaternaire (Na_2O , Li_2O , B_2O_3 , reste de la matrice) :

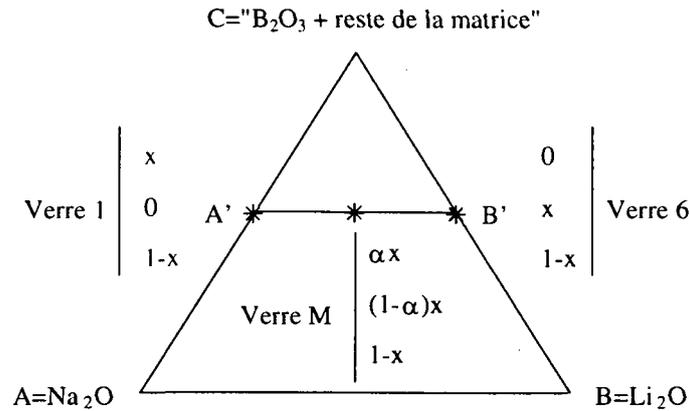


Figure VI. 1 : Solution ternaire simulant la composition des verres numérotés de 1 à 6

et si l'on fait l'hypothèse que l'activité de B_2O_3 est indépendante de α (paramètre de la droite A'B' ; dans un système quaternaire cette hypothèse n'a plus lieu d'être), l'équation IV.27 appliquée au verre M devient :

$$\frac{P_T^{\text{verre M}}}{P_{\text{NaBO}_2(\text{g})}^{\text{verre 1}}} = \alpha^{1/2} \left(\frac{\gamma_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{verre M}}}{\gamma_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{verre 1}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{verre M}}}{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{verre 1}}} \right)^{1/2} + \frac{P_{\text{LiBO}_2(\text{g})}^{\text{verre 6}}}{P_{\text{NaBO}_2(\text{g})}^{\text{verre 1}}} (1-\alpha)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{verre M}}}{\gamma_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{verre 6}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{verre M}}}{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{verre 6}}} \right)^{1/2} \quad (\text{VI. 28})$$

où $\gamma_i^{\text{verre } x}$ désigne le coefficient d'activité du constituant i dans le verre x.

Pour étudier l'influence de Na_2O , Li_2O et B_2O_3 sur la pression de vapeur des verres borosilicatés numérotés de 1 à 6, il est donc nécessaire de déterminer les coefficients d'activité de ces trois oxydes. Ceci implique, d'après VI.21, de connaître la fonction de partition de configuration de la solution.

VI-3.2 détermination des coefficients d'activité de Na_2O , Li_2O et B_2O_3

Le calcul de la fonction de partition de configuration de la solution nécessite le choix d'un modèle de configuration. Le plus simple consiste à prendre comme support énergétique de la solution la paire d'atomes.

Traitement statistique de Bragg et Williams

C'est en tentant d'interpréter les transformations ordre-désordre dans les solutions solides (A, B) par un modèle statistique que Bragg et Williams ^[120] ont posé en 1935 les bases générales d'un modèle de paires de premiers voisins qui satisfait les hypothèses suivantes :

- Le désordre structural est toujours extrême, compatible avec le degré d'ordre à grande distance. Dans le cas d'une solution régulière, il n'y a pas d'ordre à grande distance et l'entropie de configuration est simplement idéale.
- L'énergie est la somme des énergies individuelles de paires de premiers voisins.
- L'énergie d'une paire A-A, B-B, ou A-B ne dépend que du type de cette liaison indépendamment de la concentration des constituants A et B, de la température, ou de la pression.
- Il n'existe aucun autre terme d'entropie de mélange que l'entropie de configuration.

Avec ces hypothèses, l'enthalpie de mélange (ou l'énergie de configuration de la solution) est égale au nombre total de liaisons A-B, N_{AB} , formées dans la solution, multiplié par une combinaison linéaire des énergies individuelles h_{AA} , h_{BB} et h_{AB} :

$$H^m = N_{AB} \left[h_{AB} - \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB}) \right] \quad (VI. 29)$$

En effet, pour former une liaison A-B, on introduit toujours une demi-liaison A-A et une demi-liaison B-B.

Détermination de N_{AB}

Appelons z la coordinence de site dans un réseau, c'est à dire le nombre de premiers voisins autour d'un site quelconque. La solution étant supposée désordonnée à grande distance, tous les sites du réseau sont équivalents entre eux. L'hypothèse du désordre extrême se traduit par des probabilités d'occupation d'un site égales aux fractions molaires :

$$p_A = x_A \text{ et } p_B = x_B \quad (\text{VI. 30})$$

On peut dénombrer les liaisons A-B en comptant toutes les liaisons issues d'un constituant central A. Ce site possède z voisins répartis en zx_A voisins de A et zx_B voisins B. Chaque entité centrale A contracte ainsi zx_B liaisons de type AB. Pour N entités ($N = N_A + N_B$), il y a Nx_A entités A. Donc finalement :

$$N_{AB} = Nz x_A x_B \quad (\text{VI. 31})$$

et

$$H^m = Nz x_A x_B \left[h_{AB} - \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB}) \right] \quad (\text{VI. 32})$$

Application à la solution ternaire étudiée

D'après VI.32 (avec $z=1$), l'énergie potentielle de configuration de la solution ternaire dont sont issus les verres numérotés de 1 à 6 est égale à (équation VI. 33) :

$$E = N_{AB} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] + N_{AC} \left[\varepsilon_{AC} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{CC}) \right] + N_{BC} \left[\varepsilon_{BC} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{CC}) \right] + \frac{N_A}{2} \varepsilon_{AA} + \frac{N_B}{2} \varepsilon_{BB} + \frac{N_C}{2} \varepsilon_{CC}$$

soit en remplaçant par les fractions molaires de A (Na_2O), B (Li_2O) et C ("Reste de la matrice") :

$$E = \frac{N}{2} \left(2x_A x_B \varepsilon_{AB} + 2x_A x_C \varepsilon_{AC} + 2x_B x_C \varepsilon_{BC} + x_A^2 \varepsilon_{AA} + x_B^2 \varepsilon_{BB} + x_C^2 \varepsilon_{CC} \right) \quad (\text{VI. 34})$$

La fonction de partition définie par l'équation VI.15 s'écrit alors :

$$Z = \frac{N!}{N_A!N_B!N_C!} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{VI. 35})$$

et le potentiel chimique de chaque constituant rapporté à une mole de solution :

$$\mu_i = -kT \frac{\partial \ln \left(\frac{N!}{\prod_i N_i!} \right)}{\partial N_i} + \frac{\partial E}{\partial N_i} \quad (\text{VI. 36})$$

Pour Na_2O par exemple, la résolution de l'équation précédente donne :

$$\mu_A = kT \ln x_A + \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} + x_B^2 w_{AB} + x_C^2 w_{AC} + x_B x_C (w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}) \quad (\text{VI. 37})$$

expression dans laquelle, les termes w_{ij} désignent les potentiels d'interaction entre i et j .

$$\begin{cases} w_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \\ w_{AC} = \varepsilon_{AC} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \\ w_{BC} = \varepsilon_{BC} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \end{cases} \quad (\text{VI. 38})$$

En comparant l'équation VI.37 et celles obtenues pour B et C à $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \gamma_i$, on obtient ainsi les coefficients d'activité suivants :

$$\begin{aligned} \gamma_A &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(x_B^2 w_{AB} + x_C^2 w_{AC} + x_B x_C (w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}) \right) \right] \\ \gamma_B &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(x_A^2 w_{AB} + x_C^2 w_{BC} + x_A x_C (w_{AB} + w_{BC} - w_{AC}) \right) \right] \\ \gamma_C &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(x_A^2 w_{AC} + x_B^2 w_{BC} + x_A x_B (w_{AC} + w_{BC} - w_{AB}) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI. 39})$$

ou, le long de la droite A'B' (équations VI. 40):

$$\begin{aligned} \gamma_A &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left((1-\alpha)^2 x^2 w_{AB} + (1-x)^2 w_{AC} + x(1-\alpha)(1-x)(w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}) \right) \right] \\ \gamma_B &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\alpha^2 x^2 w_{AB} + (1-x)^2 w_{BC} + \alpha x(1-x)(w_{AB} + w_{BC} - w_{AC}) \right) \right] \\ \gamma_C &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\alpha^2 x^2 w_{AC} + (1-\alpha)^2 x^2 w_{BC} + \alpha x^2 (1-\alpha)(w_{AC} + w_{BC} - w_{AB}) \right) \right] \end{aligned}$$

Pour $\alpha=1$, on retrouve l'expression utilisée page 130 ($RT \ln \gamma_{Na_2O} = WN_{B_2O_3}^2$).

On montre de cette façon, que l'équation VI.28 permet de modéliser la pression de vapeur totale des verres numérotés de 1 à 6, à partir des interactions existant entre chaque oxyde de constitution (équation VI. 41) :

$$\frac{P_T^m}{P_{NaBO_2(g)}^{verre1}} = \alpha^{1/2} \left[\exp\left(\frac{1}{kT} \left(2(1-\alpha)^2 x^2 w_{AB} + x(1-\alpha)(1-2x)(w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}) \right) \right) \right]^{1/2} +$$

$$\left(\frac{P_{LiBO_2(g)}^{verre6}}{P_{NaBO_2(g)}^{verre1}} \right) (1-\alpha)^{1/2} \left[\exp\left(\frac{1}{kT} \left(2\alpha^2 x^2 w_{AB} + x\alpha(1-2x)(w_{AB} + w_{BC} - w_{AC}) \right) \right) \right]^{1/2}$$

Dans l'expression précédente, toutes les pressions de vapeur ont été calculées par spectrométrie de masse entre 780 °C et 830 °C. Les inconnues sont w_{AB} , w_{AC} et w_{BC} .

Détermination de w_{AB}

D'après VI.25 et VI.26 et compte tenu de l'hypothèse faite sur l'activité de B_2O_3 , on a :

$$\frac{a_{NaBO_2}^2}{a_{LiBO_2}^2} = \frac{K_{Na}}{K_{Li}} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \frac{\gamma_{Na_2O}}{\gamma_{Li_2O}} \quad \alpha \in]0,1[\quad (VI. 42)$$

soit sous forme logarithmique (VI. 43):

$$\ln\left(\frac{a_{NaBO_2}^2}{a_{LiBO_2}^2}\right) - \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \left(-\frac{2w_{AB}x}{kT}\right)\alpha + \frac{1}{kT} \left[w_{AB}x + (w_{AC} - w_{BC})(1-x) + kT \ln\left(\frac{K_{Na}}{K_{Li}}\right) \right]$$

A chaque température T, une valeur du potentiel d'interaction entre A et B (w_{AB}) peut donc être déterminée à partir de la pente de $\ln\left(\frac{a_{NaBO_2}^2}{a_{LiBO_2}^2}\right) - \ln(\alpha/1-\alpha)$ tracée en fonction de α (voir figure VI.2 et chapitre IV pour les valeurs des activités). Pour calculer w_{AB} , le verre 3 ($\alpha=0.7$) n'a pas été pris en compte car l'activité de $NaBO_2$ au sein de ce verre est surestimée.

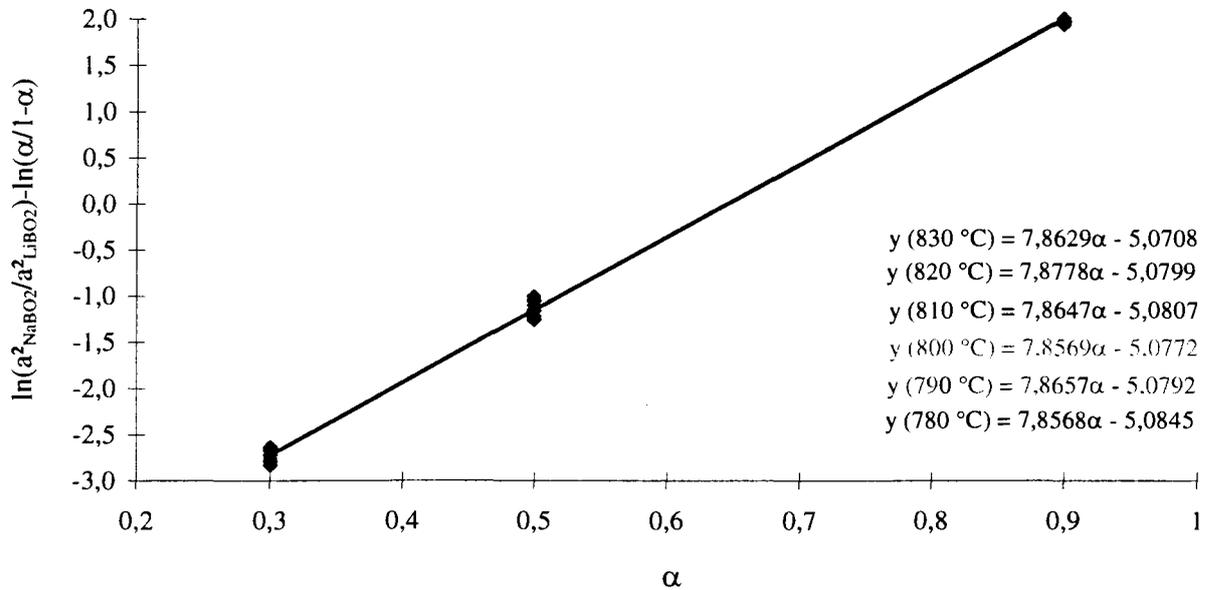


Figure VI. 2 : $\ln(a^2_{NaBO2}/a^2_{LiBO2}) - \ln(\alpha/1-\alpha)$ en fonction de α

Entre 780 °C et 830 °C, on obtient les valeurs suivantes :

T (°C)	830	820	810	800	790	780
w_{AB} (kJ.mol ⁻¹)	-211	-209	-207	-205	-203	-201

Tableau VI. 1 : Potentiel d'interaction entre Na_2O et Li_2O en fonction de la température

On constate sur la figure suivante que ces valeurs suivent une fonction linéaire de la température.

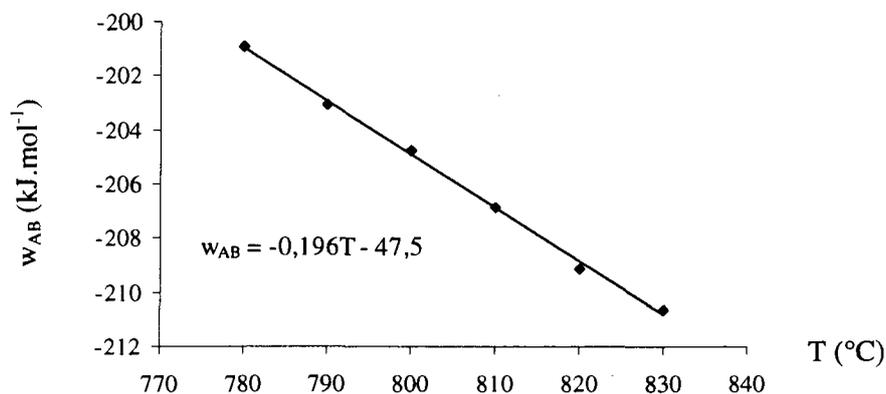


Figure VI. 3 : Dépendance linéaire de w_{AB} avec la température

Détermination de ($w_{AC}-w_{BC}$)

L'expression VI.43 ne permet pas de calculer w_{AC} et w_{BC} car on a une équation pour trois inconnues (la troisième inconnue étant $\ln(K_{Na}/K_{Li})$). Pour y parvenir, il faudrait étudier deux matrices de base du verre de référence "Eau-Légère" supplémentaires ayant chacune un taux d'alcalins (x) différent. A partir de l'expression VI.41, il est néanmoins possible de calculer la différence ($w_{AC}-w_{BC}$). En ajustant cette dernière de façon à rendre minimale la somme des carrés des résidus suivante :

$$\sum \left[\left(\frac{P_T^m}{P_{\text{verre I}}^{NaBO_2(g)}} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{P_T^m}{P_{\text{verre I}}^{NaBO_2(g)}} \right)_{\text{théo}} \right]^2 \quad (\text{VI. 44})$$

on obtient en effet, les valeurs de ($w_{AC}-w_{BC}$) indiquées dans le tableau VI.2 :

T (°C)	830	820	810	800	790	780
$w_{AC}-w_{BC}$ (kJ.mol ⁻¹)	-0.45	-19	-40	-60	-82	-105

Tableau VI. 2 : $w_{AC}-w_{BC}$ en fonction de la température

Là aussi, on constate qu'elles suivent une fonction linéaire de la température :

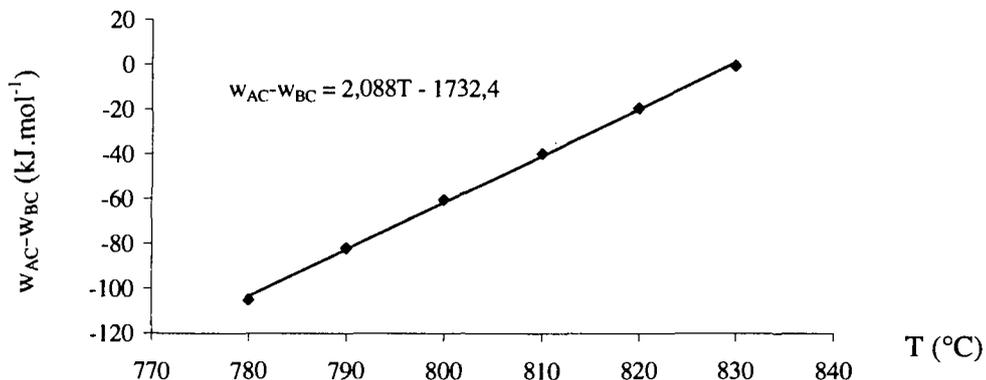


Figure VI. 4 : Dépendance linéaire de $w_{AC}-w_{BC}$ avec la température

VI-3.3 discussion

L'analyse de ces résultats montre les deux points suivants :

- Entre 780 °C et 830 °C, la volatilité des verres borosilicatés numérotés de 1 à 6 dépend essentiellement du potentiel d'interaction entre Na_2O et Li_2O ($w_{AB} \gg w_{AC} - w_{BC}$), dont la valeur négative indique une forte attraction entre ces deux oxydes. Cette attraction permet de maintenir la pression de vapeur totale à un niveau quasi-constant, lorsqu'on substitue le lithium (élément le moins volatil) par le sodium (élément le plus volatil), jusqu'à une valeur de α égale à 0.27 (minimum de la fonction VI.41 corrigée en tenant compte de $w_{AB} \gg w_{AC} - w_{BC}$). Ceci peut être observée sur la figure suivante, où seules les valeurs calculées ont été représentées.

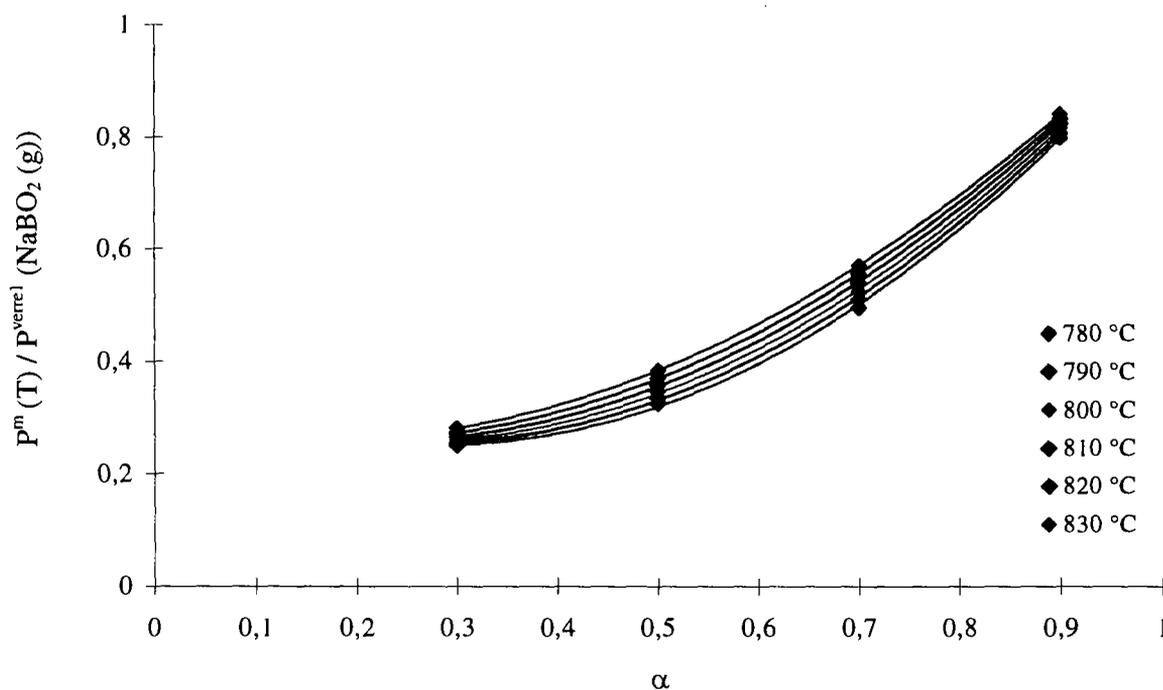


Figure VI. 5 : $P^m(T) / P^{\text{verre1}}(\text{NaBO}_2(g))$ en fonction de α

- La pente de $(w_{AC} - w_{BC})$ en fonction de la température est très nettement supérieure à celle de w_{AB} . A haute température, la volatilité des six verres étudiés dépendra donc des interactions entre les alcalins et le reste de la matrice vitreuse.

VI-4 Influence du césium sur la volatilité

VI-4.1 formalisme de Carl Wagner et approximation de Darken

Pour décrire le comportement de l'enthalpie libre d'excès d'une solution ternaire riche en solvant 1 et très diluée en constituants 2 et 3, Carl Wagner ^[121] a proposé en 1952 de décrire cette solution par un développement limité au 1^{er} ordre (linéaire) par rapport aux fractions molaires des solutés. La définition des coefficients d'interaction de Wagner peut s'étendre à une solution multiconstituée faite du solvant 1 et (c-1) solutés :

$$\begin{bmatrix} d \ln \gamma_2 \\ d \ln \gamma_3 \\ \vdots \\ d \ln \gamma_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} & \dots & -\varepsilon_{2c} \\ \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} & \dots & -\varepsilon_{3c} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{c2} & \varepsilon_{c3} & \dots & -\varepsilon_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx_2 \\ dx_3 \\ \vdots \\ dx_c \end{bmatrix} \quad (\text{VI. 45})$$

où

$$\begin{cases} \varepsilon_{ii} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_j \neq 1 \text{ et } i} \\ \varepsilon_{ij} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{p, T, x_i \neq 1 \text{ et } j} \end{cases}$$

Puisqu'il existe dans la solution (c-1) fractions molaires non liées, les variables dx_2 , dx_3 , ..., dx_c peuvent être considérées comme indépendantes. Les coefficients ε_{ij} sont considérés comme des constantes à p et T donnés et sont symétriques par rapport à la diagonale principale $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

Dans le cas d'une solution moins diluée, Darken ^[122] a montré que l'extrapolation lointaine du formalisme linéaire de Wagner pouvait poser des problèmes de cohérence.

Considérons par exemple une solution ternaire riche en 1 et appliquons lui le formalisme VI.45 avec ε_{22} , ε_{23} et ε_{33} toujours constants. Il vient :

$$\begin{cases} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty} = \varepsilon_{22}x_2 + \varepsilon_{23}x_3 \\ \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_3^\infty} = \varepsilon_{23}x_2 + \varepsilon_{33}x_3 \end{cases} \quad (\text{VI. 46})$$

où γ_2^∞ et γ_3^∞ sont des coefficients de type loi de Henry à dilution infinie qui doivent être considérés comme des constantes si l'on veut obtenir par dérivation les équations VI.45. La solution restant concentrée en 1 on peut toujours estimer que $\gamma_1 = 1$. L'équation de Gibbs-Duhem (isobare, isotherme) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_3 d \ln \gamma_3 = 0 \quad (\text{VI. 47})$$

s'écrit alors :

$$x_2 (\varepsilon_{22} dx_2 + \varepsilon_{23} dx_3) + x_3 (\varepsilon_{23} dx_2 + \varepsilon_{33} dx_3) = 0 \quad (\text{VI. 48})$$

et si $x_2 + x_3 = \text{constante}$:

$$x_2 (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{23}) = x_3 (\varepsilon_{23} - \varepsilon_{33}) \quad (\text{VI. 49})$$

équation qui doit rester valable pour une infinité de rapports x_2/x_3 distincts. Sa seule solution est :

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{33} \quad (\text{VI. 50})$$

Ce paradoxe incita alors Darken à modéliser la fonction enthalpie libre d'excès G_m^E en considérant x_2, x_3, \dots , et x_c comme des infiniments petits susceptibles d'être utilisés dans un développement limité de Taylor. Il obtint ainsi :

$$\frac{G_m^E}{kT} = (Ax_2^2 + 2Bx_2x_3 + Cx_3^2) + x_2 \ln \gamma_2^\infty + x_3 \ln \gamma_3^\infty + \varepsilon_{22}x_2^2 + 2\varepsilon_{23}x_2x_3 + \varepsilon_{33}x_3^2 \quad (\text{VI. 51})$$

développement que l'on peut condenser sous la forme :

$$\frac{G_m^E}{kT} = x_2 \ln \gamma_2^\infty + x_3 \ln \gamma_3^\infty - (\alpha_{12}x_2^2 + 2\alpha_{23}x_2x_3 + \alpha_{13}x_3^2) \quad (\text{VI. 52})$$

Réciproque

Partons de l'expression VI.52 et calculons les expressions de $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ et $\ln \gamma_3$ à partir des équations de Gibbs-Duhem :

$$\ln \gamma_i = \frac{G_m^E}{kT} + (1 - x_i) \left(\frac{dG_m^E}{dx_i} \right)_{\substack{x_j = \text{constante} \\ x_k}} \quad (\text{VI. 53})$$

sachant que :

$$x_2 = \frac{1 - x_1}{1 + \frac{1}{\rho'}}, \quad x_3 = \frac{1 - x_1}{1 + \rho'} \quad \text{le long de la droite } x_3 = \rho' x_2 \quad (\text{VI. 54})$$

et

$$x_1 = \frac{1 - x_2}{1 + \rho''}, \quad x_3 = \frac{1 - x_2}{1 + \frac{1}{\rho''}} \quad \text{le long de la droite } x_3 = \rho'' x_1 \quad (\text{VI. 55})$$

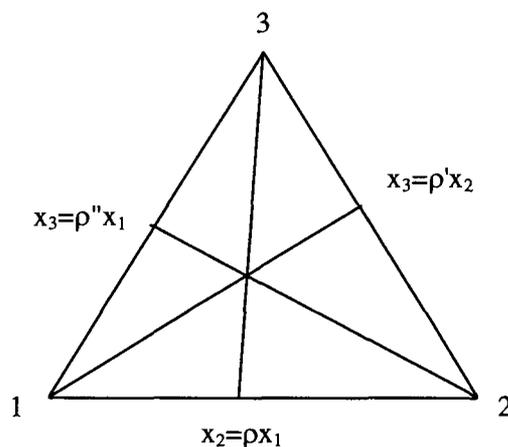


Figure VI. 6 : Exploration des fractions molaires au sein d'une solution ternaire

Il vient :

$$\ln \gamma_1 = \alpha_{12} x_2^2 + 2\alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{13} x_3^2 \quad (\text{VI. 56})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty - 2\alpha_{12} x_2 - 2\alpha_{23} x_3 + \left(\alpha_{12} x_2^2 + 2\alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{13} x_3^2 \right) \quad (\text{VI. 57})$$

$$\ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^\infty - 2\alpha_{23} x_2 - 2\alpha_{13} x_3 + \left(\alpha_{12} x_2^2 + 2\alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{13} x_3^2 \right) \quad (\text{VI. 58})$$

Relation avec les coefficients d'interaction de Wagner

Les relations VI.57 et VI.58 imposent alors :

$$\varepsilon_{22} = -2\alpha_{12} \quad \varepsilon_{33} = -2\alpha_{13} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{23} = -2\alpha_{23} \quad (\text{VI. 59})$$

On voit ainsi que *les paramètres quadratiques de Darken sont directement liés aux coefficients d'interaction de Wagner*. De ce fait, les relations VI.56, VI.57 et VI.58 peuvent également s'écrire :

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{2} \left(\varepsilon_{22} x_2^2 + 2\varepsilon_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_{33} x_3^2 \right) \quad (\text{VI. 60})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \varepsilon_{22} x_2 + \varepsilon_{23} x_3 - \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{22} x_2^2 + 2\varepsilon_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_{33} x_3^2 \right) \quad (\text{VI. 61})$$

$$\ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^\infty + \varepsilon_{23} x_2 + \varepsilon_{33} x_3 - \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{22} x_2^2 + 2\varepsilon_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_{33} x_3^2 \right) \quad (\text{VI. 62})$$

On retrouve les mêmes équations si l'on substitue dans VI.39 w_{AC} , w_{BC} et w_{AB} par :

$$\frac{w_{AC}}{kT} = \alpha_{12} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{22} \quad (\text{VI. 63})$$

$$\frac{w_{BC}}{kT} = \alpha_{13} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{33} \quad (\text{VI. 64})$$

$$\frac{w_{AB}}{kT} = \alpha_{12} + \alpha_{13} - 2\alpha_{23} = \varepsilon_{23} - \frac{1}{2} \varepsilon_{22} - \frac{1}{2} \varepsilon_{33} \quad (\text{VI. 65})$$

Dans ce cas, on a :

$$\ln \gamma_2^\infty = -\frac{1}{2} \varepsilon_{22} \quad (\text{VI. 66})$$

et

$$\ln \gamma_3^\infty = -\frac{1}{2} \varepsilon_{33} \quad (\text{VI. 67})$$

VI-4.2 généralisation à un nombre quelconque de solutés

Les équations VI.60 à VI.62 pouvant se généraliser à un nombre quelconque de solutés 2, 3, ..., c, en posant :

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left(\varepsilon_{jj} x_j^2 + 2\varepsilon_{jk} x_j x_k + \varepsilon_{kk} x_k^2 \right) \quad (\text{VI. 68})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{i,j} \left(\varepsilon_{ii} x_i + \varepsilon_{ij} x_j \right) + \ln \gamma_1 \quad (\text{VI. 69})$$

il est désormais possible de prédire l'influence du césium (Cs_2O) sur la pression de vapeur totale d'un verre d'intérêt nucléaire. Il suffit pour cela de connaître l'effet de cet alcalin dans

plusieurs compositions simplifiées. Un grand nombre d'expériences est néanmoins nécessaire pour y parvenir.

VI-5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous développons un modèle d'interaction moléculaire sur la base du traitement statistique de Bragg et Williams. Celui-ci rend possible la définition des coefficients d'activité des trois constituants (" Na_2O ", " Li_2O ", " $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ") de la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère" considérée comme une solution régulière idéalement désordonnée. Il permet ainsi de traduire la pression de vapeur totale de ce verre en termes d'interaction.

L'analyse des résultats expérimentaux montre que la volatilité de la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère" dépend essentiellement :

- de l'interaction entre Na_2O et Li_2O , entre 780 °C et 830 °C. La forte attraction entre ces deux oxydes permet de maintenir la pression de vapeur totale à un niveau quasi-constant, jusqu'à $\alpha=0.27$ ($\alpha*0.17$: fraction molaire de Na_2O).
- des interactions entre les alcalins et le reste de la matrice vitreuse, à haute température.

A partir du formalisme de Carl Wagner et de l'approximation de Darken, on propose enfin les équations qui permettent de connaître l'effet du césium sur la volatilité de verres complexes.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'étudier les mécanismes qui contrôlent la volatilité du verre de référence "Eau-Légère". En raison du nombre important d'éléments entrant dans sa constitution, nous avons choisi d'étudier des verres simplifiés, issus de sa matrice de base (84.5 % du poids du verre R7T7) et élaborés dans les mêmes proportions molaires. Les verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-CaO}$ nous ont permis de déterminer l'influence de la substitution Na_2O par Li_2O , à taux d'alcalins constant, et ceux du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-Cs}_2\text{O-MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-CaO}$ les effets induits par l'ajout d'éléments présents dans la solution de produits de fission. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux du verre R7T7.

Comme toute grandeur physique, la volatilité dépend de la structure du matériau étudié. Aucune étude structurale n'ayant encore été entreprise, de façon expérimentale et complète, sur les systèmes décrits précédemment, nous avons consacré la première partie de ce mémoire à caractériser les verres de composition : $56.18\text{SiO}_2\text{-}14.97\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3.57\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17.12\text{M}_2\text{O}\text{-}8.16\text{CaO}$ ($\text{M}=\text{Na, Li, Cs}$) par Résonance Magnétique Nucléaire, sur un large domaine de température.

A température ambiante, nos résultats montrent que :

- la totalité des atomes d'aluminium et 63% des atomes de bore sont en coordinence IV (présence de $\text{Q}^4(3\text{T})$ et $\text{Q}^4(1\text{T})$; $\text{T}=\text{Al}$ et/ou B).
- les charges négatives des tétraèdres $\text{AlO}_{4/2}^-$ et $\text{BO}_{4/2}^-$ sont compensés par les ions calcium. Les ions sodium et lithium s'associent principalement aux oxygènes non-pontants du silicium (43.7 % de $\text{Q}^3(0\text{T})$).
- la substitution de Li_2O par Na_2O , à taux d'alcalins constant, n'a aucune influence sur les pourcentages de bore et d'aluminium en coordinence IV, ni sur celui des oxygènes non-

pontants. Par contre, elle augmente la fraction de $Q^4(3T)$ et diminue celle de $Q^4(1T)$. Elle favorise ainsi l'insertion au sein du réseau silicaté d'un plus grand nombre de formateurs.

- l'ajout de 0.37 % molaire de Cs_2O , à taux d'alcalins constant, accentue ce phénomène. La taille des alcalins a donc une forte influence sur la rigidité de la matrice de base du verre de référence "Eau-Légère".

Entre la température ambiante et 1500 °C, seuls les éléments ^{23}Na , 7Li et ^{11}B ont été observés en raison de leur rôle certain dans les mécanismes de volatilité (le césium est difficilement observable en raison de son spin 7/2). L'analyse des résultats indique :

- une augmentation continue de la mobilité des ions sodium et lithium dès la température de transition vitreuse (~500 °C).
- un changement de coordinence des atomes de bore au-dessus de 1100 °C. Ces atomes passent d'une coordinence IV à une coordinence III. Ceci conduit à la formation d'oxygènes non-pontants dont le nombre dépend des alcalins en présence.

Ainsi, on a montré qu'il était nécessaire de prendre en compte la dynamique des alcalins et l'évolution structurale de la matrice de base du verre R7T7 avec la température, pour pouvoir interpréter la volatilité de ce verre à l'état liquide.

Dans la deuxième partie de ce mémoire ont été présentées les mesures de volatilité effectuées.

La Spectrométrie de Masse à haute température couplée à des cellules multiples d'effusion de Knudsen, nous a permis d'identifier, entre 780 °C et 830 °C, les espèces $NaBO_2$ (g), $Na_2(BO_2)_2$ (g) et $LiBO_2$ (g) au-dessus des verres de composition $56.18SiO_2-14.97B_2O_3-3.57Al_2O_3-17.12M_2O-8.16CaO$ ($M=Na, Li$). Dans cette gamme de température, le silicium, l'aluminium et le calcium ne semblent pas s'évaporer. Pour chacune des espèces observées, nous avons calculé :

- la pression partielle. Nos résultats montrent que celle de $NaBO_2$ (g), au-dessus du verre de composition $56.18SiO_2-14.97B_2O_3-3.57Al_2O_3-17.12Na_2O-8.16CaO$, est supérieure à celle de $LiBO_2$ (g) au-dessus du verre de composition $56.18SiO_2-14.97B_2O_3-3.57Al_2O_3-$

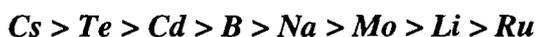
17.12Li₂O-8.16CaO (inversement pour Na₂(BO₂)₂ (g)). Ceci a été expliqué à partir des pressions partielles mesurées au-dessus des corps purs MBO₂ (s) :

$$P_{NaBO_2(g)}^o > P_{LiBO_2(g)}^o > P_{Na_2(BO_2)_2(g)}^o$$

Lorsqu'on substitue Na₂O par Li₂O, à taux d'alcalins constant, on observe le même phénomène. **La pression de vapeur totale de la matrice de base du verre R7T7 est donc dominée par la contribution du sodium.**

- l'activité chimique. On constate que celle de NaBO₂, en l'absence de Li, est inférieure à celle de LiBO₂ en l'absence de Na. En conséquence, **la volatilité de la matrice de base du verre R7T7 dépend également des interactions à distance entre les molécules dans le bain fondu.**

Pour étudier à plus haute température la volatilité de cette matrice et celle de compositions plus complexes, un appareillage de Transpiration a été conçu, réalisé et qualifié. A 1060 °C, les analyses chimiques élémentaires effectuées sur les solutions de dissolution des condensats récupérés révèlent la présence des espèces citées précédemment et pour certaines d'entre elles probablement du borate de calcium, au-dessus des verres de composition 56.18SiO₂-14.97B₂O₃-3.57Al₂O₃-17.12M₂O-8.16CaO (M=Na, Li). **Au-dessus du verre R7T7, on observe** également (à l'exception du calcium) la présence de césium, cadmium, ruthénium, molybdène et tellure. Leur volatilité suit la progression suivante :



Pour chacune des compositions étudiées en régime de saturation, la vitesse de vaporisation et la densité de vapeur totale ont été déterminées. On démontre, en première approximation, qu'il est possible de simuler la volatilité du verre R7T7 par celle d'un verre simplifié. A partir des cinétiques de vaporisation du verre 1 (56.18SiO₂-14.97B₂O₃-3.57Al₂O₃-17.12Na₂O-8.16CaO), obtenues à 1060 °C, 1130 °C et 1200 °C, nous avons enfin modélisé et comparé les mécanismes de diffusion et de convection pour lesquels un formalisme a respectivement été proposé par Cranck et Crichton. L'analyse des résultats obtenus montre **qu'une évaporation en surface associée à un mécanisme de diffusion contrôlent la volatilité** de cette composition. Il en est de même pour la volatilité **du verre R7T7, à 1060 °C.**

Le coefficient de diffusion apparent, et par conséquent la volatilité, dépendent de la structure du verre à l'état liquide, de la concentration des espèces volatiles présentes dans sa constitution, et des interactions mutuelles entre ces dernières. On a montré en effet, grâce à la Résonance Magnétique Nucléaire haute température, qu'un changement de structure (changement de coordinence du bore par exemple) pouvait maintenir constant le taux d'évaporation malgré une élévation de température, en modifiant le type d'interaction entre deux éléments volatils.

Pour avoir une meilleure connaissance de l'influence de ces interactions moléculaires sur la volatilité des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire, un modèle thermodynamique basé sur le traitement de Bragg et Williams a été développé dans la troisième partie de ce mémoire. Considérant la matrice de base du verre R7T7 comme une solution régulière idéalement désordonnée, nous définissons les coefficients d'activité chimique pour chacun des trois constituants : "A=Na₂O", "B=Li₂O", "C=B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO" et traduisons ainsi, la pression de vapeur totale de ce verre en termes d'interaction. L'analyse des résultats expérimentaux, obtenus par Spectrométrie de Masse à haute température, indique que *la volatilité de la matrice de base du verre R7T7 dépend essentiellement :*

- *de l'interaction entre Na₂O et Li₂O, entre 780 °C et 830 °C. La forte attraction entre ces deux oxydes permet de maintenir la pression de vapeur totale à un niveau quasi-constant, jusqu'à $\alpha=0.27$ ($\alpha*0.1712$: fraction molaire de Na₂O).*
- *des interactions entre les alcalins et le reste de la matrice vitreuse, à haute température.*

A partir du formalisme de Carl Wagner et de l'approximation de Darken, on montre enfin que les coefficients d'activité de A, B et C sont généralisables à une solution contenant un solvant (C) et n solutés (A, B...). On dispose donc désormais d'équations mathématiques qui permettront de prédire l'influence du césium sur la pression de vapeur totale du verre R7T7.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BONNIAUD R., COHEN P. et SOMBRET C. (1958) - 2^{ème} conférence des Nations Unies sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, conf. 1176, Genève.
- [2] MONCOUYOUX J.P. (1988) - Cours INSTN, Session d'études sur le traitement des combustibles irradiés (T.C.I.90).
- [3] ZARZYCKI J. (1982) - *Les verres et l'état vitreux* - Ed. Masson, Paris, p. 8.
- [4] BAL'MAKOV M.D. (1992) - *Foundations for a definition of the term "glass"* - Translated from Fizika i Khimiya Stekla, Vol. 18, No. 6, pp. 152-159.
- [5] ZACHARIASEN W.H. (1932) - J. Amer. Chem. Soc., Vol. 54, pp. 3841-3851.
- [6] SUN K.H. (1947) - J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 30, p. 277.
- [7] RAWSON H. (1956) - Travaux du IV^e congrès international du verre, Paris.
- [8] STEBBINS J.F., McMILLAN P.F. (1989) - Am. Mineralogist, 74, pp. 965-968.
- [9] WOLF G.H., DURBEN D.J., McMILLAN P.F. (1990) - J. Chem. Phys., 93, pp. 2280-2288.
- [10] XUE X., STEBBINS J.F., KANZAKI M., McMILLAN P.F., POE B. (1991) - Am. Mineralogist, 76, pp. 8-26.
- [11] STEBBINS J.F. (1991) - Nature, 351, pp. 638-639.
- [12] GASKELL P.H., ECKERSLEY M.C., BARNES A.C., CHIEUX P. (1991) - Nature, 350, pp. 675-677
- [13] XUE X., STEBBINS J.F., KANZAKI M., TRONNES R.G. (1989) - Science, 245, pp. 962-964.
- [14] YUN Y.H., BRAY P.J. (1978) - J. Non-Crystalline Solids, 27, p. 363.
- [15] YUN Y.H., FELLER S.A., BRAY P.J. (1979) - J. Non-Crystalline Solids, 33, p. 273.
- [16] XIAO S.Z. (1981) - J. Non-Crystalline Solids, 45, p. 29.
- [17] DELL W.J., BRAY P.J., XIAO S.Z. (1983) - J. Non-Cryst. Solids, Vol. 58, pp. 1-16.
- [18] KONIJNENDIJK W.L. (1975) - PhD Thesis, Philips Res. Rep. Suppl. No. 1.
- [19] ZHDANOV S.P. et al. (1972) - Dokl. Akad. Nauk SSR 204, p. 622.
- [20] MILBERG M.E. et al. (1972) - Phys. Chem. Glasses, 13, p. 79.
- [21] SCHEERER J., MULLER-WARMUTH W., DUTZ H. (1973) - Glastechn. Ber., 46, p. 109.
- [22] BRUNGS M.P., McCARTNEY E.R. (1975) - Phys. Chem. Glasses, 16, p. 48.
- [23] APPLEMAN D.E., CLARK J.R (1965) - Am. Miner, 50, p. 1827.

-
- [24] BUNKER B.C., TALLANT D.R., KIRKPATRICK R.J., TURNER G.L. (1978) - J. Non-Cryst. Solids, Vol. 27, pp. 363-380.
- [25] EL-DAMRAWI G., MÜLLER-WARMUTH W., DOWEIDAR H., GOHAR I.A. (1993) - Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 34, No. 2, pp. 52-57.
- [26] LOSHAGIN A.V., SOSNIN E.P. (1994) - Glass Physics and Chemistry, Vol. 20, No. 1, pp. 14-22.
- [27] MARTIN S.W., FELLER S., BAIN D., BUDHWANI K. (1992) - J. Am. Ceram. Soc., 5 (5), pp. 1117-22.
- [28] MARTIN S.W., BHATNAGAR A., PARAMESWAR C., FELLER S. (1993) - *²⁹Si MAS NMR study of the short range order in potassium borosilicate glasses* - Submitted to J. Am. Ceram. Soc..
- [29] ANDREW E.R., BRADBURY A., EADES R.G. (1958) - Nature, 182, p. 1659.
- [30] MACIEL G.E. (1984) - Science, 226, pp. 282-288.
- [31] MARICQ M.M., WAUGH J.S. (1979) - J. Chem. Phys. 70 (7), pp. 3300-3316.
- [32] MASSIOT D., COTE B., TAULELLE F., COUTURES J.P. (1994) - Application of NMR Spectroscopy to Cement Science, Colombet P. and Grimmer A.R. editors, Gordon and Breach publishers.
- [33] ENGELHARDT G., MICHEL D. (1987) - High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites - John Wiley.
- [34] KIRKPATRICK R.J., DUNN T., SCHRAMM S., SMITH K.A., OESTRIKE R., TURNER G. (1986) - a review In Structure and bonding in glass. Edited by Walrafen G. and Revesz A., National Bureau of Standards, Washington.
- [35] ENGELHARDT G., NOFZ M., FORKEL K., WISHSMANN F.G., MAGI M., SAMOSON A., LIPPMAA E. (1985) - Physics Chem. Glasses, 26 (5), pp. 157-165.
- [36] SMITH K.A., KIRKPATRICK R.J., OLDFIELD E., HENDERSON D.M. (1983) - Am. Miner, 69, p. 1206.
- [37] KIRKPATRICK R.J., KINSEY R.A., SMITH K.A., HENDERSON D.M., OLDFIELD E. (1985) - Am. Miner, 70, p. 106.
- [38] LIPPMAA E., MAGI M., SAMOSON A., TARMAK M., ENGELHARDT G. (1981) - J. Am. Chem. Soc., 103, p. 4992.
- [39] BROWN I.D., SHANNON R.D. (1973) - Acta Crystallogr., A29, p. 266.
- [40] STOCH L. (1993) - "Rivista della stazione sperimentale del vetro", Vol. 23, pp. 487-490.
- [41] HUGGINS M.L., ABE T. (1957) - J. Am. Ceram. Soc., 40, p. 287.
- [42] BRAY P.J., HOTUPKA E.J. (1985) - J. Non-Cryst. Solids, 71, pp. 411-28.
- [43] GUPTA P.K., LUI M.L. BRAY P.J. (1985) - J. Am. Ceram. Soc., 68, C-82.
- [44] INAGAKI Y., MAEKAWA H., YOKOKAWA T. (1993) - Phys. Rev. B. condens. Matter, 47, pp. 674-80.
- [45] STEBBINS J.F. (1988) - Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, édité par Hawthorne F.C., Rev. Mineral., 18, pp. 405-429.
-

-
- [46] STEBBINS J.F. (1991) - Chem. Rev., 91, pp. 1353-1373.
- [47] STEBBINS J.F., SCHNEIDER E., MURDOCH J.B., PINES A., CARMICHAEL S.E. (1986) - Rev. Scient. Intr., 57, pp. 39-42.
- [48] MÜLLER D. (1991) - Proc. VIIth Conf. High Temp. Mat. Properties, Orléans.
- [49] MASSIOT D., BESSADA C., ECHEGUT P., COUTURES J.P. (1990) - Solid State Ionics, 37, pp. 223-229.
- [50] BONAFOUS L., OLLIVIER B., AUGER Y., CHAUDRET H., BESSADA C., MASSIOT D., FARNAN I., COUTURES J.P. (1995) - J. Chim. Phys., 92.
- [51] OLLIVIER B. (1996) - Thèse de l'université du Maine.
- [52] MASSIOT D., TRUMEAU D., TOUZO B., FARNAN I., RIFFLET J.C., DOUY A., COUTURES J.P. (1995) - J. Phys. Chem., Vol. 99, No. 44, pp. 16455-59.
- [53] STEBBINS J.F., ELLSWORTH S.E. (1996) - J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, pp. 2247-56.
- [53^{bis}] GEORGE A.M., SEN S., STEBBINS J.F. (1997) - Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 10, pp. 9-17.
- [53^{ter}] MAEKAWA H., NAKAO T., SHIMOKAWA S., YOKOKAWA T. (1997) - Phys. Chem. Minerals, 24, pp. 53-65.
- [54] HONIG R.E. (1953) - J. Chem. Phys., 21, pp. 573-574.
- [55] CHUPKA W.A., INGRAM M.G. (1954) - J. Chem. Phys., 22, p. 1472.
- [56] INGRAM M.G., DROWART J. (1960) - High Temperature Technology, Mc Graw Hill Book Co N.Y., p. 219.
- [57] DROWART J. (1964) - International Symposium on Evaporation and Condensation, Gordon and Breach N.Y., p. 255.
- [58] GARDIE P. (1992) - Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.
- [59] ASANO M., YASUE Y. (1986) - J. of Nuclear Materials, 138, pp. 65-72.
- [60] ASANO M., YASUE Y. (1985) - J. of Nuclear Science and Technology, 22 (12), pp. 1029-1032.
- [61] ASANO M., HARADA T., MIZUTANI Y. (1991) - J. of Materials Science, 26, pp. 399-406.
- [62] ASANO M., KOU T., YASUE Y. (1987) - J. of Non-Crystalline Solids, 92, pp. 245-260.
- [63] ASANO M., KOU T. (1989) - Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 30, No. 2, pp. 39-45.
- [64] ASANO M., YASUE Y. (1988) - J. of Nuclear Materials, 151, pp. 181-188.
- [65] ASANO M., KOU T., MIZUTANI Y. (1989) - J. of Non-Crystalline Solids, 112, pp. 381-384.
- [66] ASANO M., HARADA T., MIZUTANI Y. (1991) - Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 32, No. 4, pp. 174-179.
- [67] HONIG R.E. (1954) - J. Chem. Phys., 22, p. 126.
- [68] GILLES P.W., CONARD B.R., SHELDON R.I., BENNET J.E. (1975) - Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, Vol. 2, p. 499.
-

-
- [69] MANN J.B. (1970) - Recent Developments in Mass Spectroscopy, Eds Ogata K. and Hayakawa T., University of Tokyo Press, Tokyo, p. 814.
- [70] OTVOS J.W., STEVENSON D.P. (1956) - J. Amer. Chem. Soc., 78, p. 546.
- [71] KORDIS J., GINGERICH K.A. (1973) - J. Chem. Phys., 58, p. 5141.
- [72] WAGNER K., SCHAFFER H. (1979) - Z. anorg. Allg. Chem., 451, p. 67.
- [73] FEATHER D.H., SEARCY A.W. (1971) - High Temp. Sci., 3, p. 155.
- [74] JOYCE T.E., ROLINSKI E.J. (1972) - J. Phys. Chem., 76, p. 2310.
- [75] CORNU A. (1981) - *Précis de spectrométrie de masse* - Presses Universitaires de Grenoble.
- [76] HILPERT K. (1990) - Chemistry of Inorganic Vapours in Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol. 73, p. 107.
- [77] CLAUSING P. (1932) - Ann. Phys., 12, p. 961.
- [78] DROWART J. (1969) - Mass Spectrometry and High Temperature Chemistry, Proc. The International School on Mass Spectrometry, Yugoslavie, Ljubjana, pp. 187-241.
- [79] EWING C.T., STERN K.H. (1974) - J. Phys. Chem., Vol. 78, No. 20, pp. 1998-2005.
- [80] BOERBOOM A.J.H. (1965) - Reed RI (Ed) Mass spectrometry, Academic, New York, p. 251.
- [81] ALCOCK C.B., ITKIN V.P., HERRIGAN M.K. - Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Canada.
- [82] Techniques de l'Ingénieur, P₂ 615-26 (Vol. P₃), K 84-3 (Vol. K₁).
- [83] FREUND R.S., WETZEL R.C., SHUL R.J., HAYES T.R. (1990) - Physical Review A, Vol. 41, No. 7, pp. 3575-3595.
- [84] CHATILLON C., PATTORET A., DROWART J. (1975) - High Temperatures-High Pressures, Vol. 7, pp. 119-148.
- [85] NEUILLY M., CETAMA (1993) - *Modélisation et estimation des erreurs de mesure* - Technique et Documentation, Ed. Lavoisier.
- [86] YASUE Y., ASANO M. (1985) - Bull. Inst. Atom. Energy, Kyoto University, Vol. 67, p. 47.
- [87] HILDENBRAND D.L., HALL W.F., POTTER N.D. (1963) - J. Chem. Phys., Vol. 39, No. 2, p. 296.
- [88] PANKRATZ L.B. (1982) - *Thermodynamic properties of elements and oxides* - United States Department of Interior, Bureau of Mines.
- [89] BERKOWITZ J., TASMAN H.A., CHUPKA W.A. (1962) - J. Chem. Phys, 36, p. 2170.
- [90] BERKOWITZ J., MARQUAT J.R. (1962) - *ibid.* 37, p.1853.
- [91] BUCHLER A., BERKOWITZ-MATTUCK J.B. (1963) - *ibid.* 39, p. 286.
- [92] STULL R.D., PROPHET H. - *Thermochemical Tables* - 2nd Edn. (US Printing Office, Washington, DC, 1971), Supplements 1974, 1975, 1978, 1982 and 1985.
- [93] KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., HESSELMANN K. (Eds.) - Springer-Verlag 2nd Edt. 1991, Vol. 2.
-

-
- [94] YASUE Y., ASANO M. (1985) - Bull. Inst. Atom. Energy, Kyoto University, Vol. 67, p. 48.
- [95] MERTEN U., BELL W.E. (1967) - in *The Characterization of High Temperature Vapors* edited by Margrave J.L., John Wiley and Sons, New York, p. 91.
- [96] MERTEN U. (1959) - J. Phys. Chem., 63, p. 443.
- [97] ALCOCK C.B., HOOPER G.W. (1959) - Physical Chemistry of Process of Metallurgy, Part I, pp. 325-339.
- [98] HOWES H.W. & al (1935) - Journal Society Glass Technoly, 19, 104T-17T.
- [99] SANDERS D.M., WILKE M.E., HURWITZ S., HALLER W.K. (1981) - J. of The American Ceramic Society, Vol. 64, No. 7.
- [100] JANAF (1971) - Thermochemical Tables, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., No. 37.
- [101] DIPPR - base de données de l'Am. Inst. of Chem. Eng.
- [102] FIOCK E.F., RODEBUSH W.H. (1926) - J. Am. Chem. Soc., 48, p. 2522.
- [103] PRESTON E., TURNER W.E.S. (1932) - read at the Sheffield Meeting, June 15th.
- [104] BARLOW D.F. (1965) - VIIth International Congress on Glass - Bruxelles, report No. 19.
- [105] OLDFIELD L.F., WRIGHT R.D. (1962) - pp. 35-51 in *Advances in Glass Technology*, part I, compiled by The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, Plenum Press, N.Y..
- [106] BARRER R.M. (1951) - *Diffusion in and through solid* - Cambridge University Press, London, p. 9.
- [107] CRANCK J. (1956) - *The mathematics of diffusion* - Oxford University Press, London, pp. 10, 30.
- [108] CRANCK J. (1956) - *The mathematics of diffusion* - Oxford University Press, London, p. 34.
- [109] CRANCK J. (1956) - *The mathematics of diffusion* - Oxford University Press, London, p. 57.
- [110] CARSLAW H.S., JAEGER J.C. (1959) - *Conduction of heat in solids* - 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, p. 377.
- [111] CABLE M., APAK C., CHAUDHRY M.A. (1975) - Glastech. Ber., 48, pp. 1-11.
- [112] TERAJ R., UENO T. (1966) - J. Cer. Ass. Jap., 74, pp. 283-294.
- [113] JAST W. (1952) - *Diffusion in solids, liquids, gases* - Academic Press. Oxford.
- [114] CHAKRABORTY S. - *Diffusion in silicate melts* - Reviews in Mineralogy, Vol. 32 (Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, editors : Stebbins, McMillan, Dingwell).
- [115] ANGELL C.A. (1988) - J. Non-Cryst. Solids, 102, pp. 205-221.
- [116] ANGELL C.A. (1991) - J. Non-Cryst. Solids, 13, pp. 131-133.
- [117] ABRAGAM A. (1961) - *Les principes du magnétisme nucléaire* - Presses Univ. de France, Paris.
- [118] BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V. (1948) - Phys. Rev., 73 (7), pp. 679-712.
- [119] DINGWELL D.B., WEBB S.L. (1990) - Eur. J. Mineral., 2, p. 427.
- [120] BRAAG W.L., WILLIAMS E.J. (1935) - Proc. Roy. Soc. London, 151A, pp. 540-566.
-

- [121] WAGNER C. (1952) - *Thermodynamics of Alloys* - Addison-Wesley (London), No. Library of Congress Catalog 51-12189.
- [122] DARKEN L.S. (1969) - Trans AIME-239, pp. 90-96.

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Microfour basculant Saint-Gobain	12
Figure II. 1 : Variation du volume spécifique avec la température	14
Figure II. 2 : Représentation schématique de la structure d'un composé cristallin M_2O_3 et de la forme vitreuse du même composé, d'après [5]	15
Figure II. 3 : Rupture d'un pont Si-O-Si par Na_2O	16
Figure II. 4 : Représentation schématique d'un réseau désordonné	16
Figure III. 1 : Orientation du moment magnétique dipolaire μ	22
Figure III. 2 : Projection du moment magnétique dipolaire sur l'axe Oz	22
Figure III. 3 : Aimantation \vec{M}_0 (somme vectorielle de tous les moments magnétiques)	24
Figure III. 4 : Référentiel tournant	25
Figure III. 5 : Effet d'une impulsion radiofréquence sur l'aimantation	26
Figure III. 6 : "Free Induction Decay" et spectre RMN	27
Figure III. 7 : Effets des interactions de déplacement chimique et quadripolaires	30
Figure III. 8 : Signature RMN d'une poudre	32
Figure III. 9 : Effet de la rotation à l'angle magique, pour un spin 1/2	34
Figure III. 10 : Effet de la rotation à l'angle magique, en présence d'une interaction quadripolaire ($\eta_Q=0.5$, $I=5/2$)	34
Figure III. 11 : Evolution de l'intensité de la transition centrale d'un spin 3/2	35
Figure III. 12 : Signature RMN MAS ^{27}Al	38
Figure III. 13 : Déplacement du centre de gravité des transitions 1/2 et 3/2	39
Figure III. 14 : Spectres RMN MAS ^{27}Al , verres 1-3-6	40
Figure III. 15 : Spectre RMN MAS ^{11}B , verre 1	41

Figure III. 16 : Raie centrale du spectre RMN MAS ^{11}B présentée sur la figure III.15	42
Figure III. 17 : Spectres RMN MAS ^{29}Si , verres 1 à 6	45
Figure III. 18 : Spectres RMN MAS ^{23}Si , verres 7-9-12	46
Figure III. 19 : Déconvolution de la raie centrale d'un spectre RMN MAS ^{29}Si	46
Figure III. 20 : Spectres RMN MAS ^{23}Na , verres 1-3-8	48
Figure III. 21 : Spectres RMN MAS ^7Li , verres 3-6-9	49
Figure III. 22 : Spectre RMN MAS ^{133}Cs , verre 9	50
Figure III. 23 : Dispositif expérimental - RMN haute température	53
Figure III. 24 : Comparaison du signal de sonde en ^{11}B observé sous deux champs 7T et 9.4T	55
Figure III. 25 : Evolution en température du signal ^{11}B pour le verre 1 (9.4 T)	56
Figure III. 26 : Evolution en température du signal du creuset vide	56
Figure III. 27 : Comparaison des spectres ^{11}B obtenus à 1100 °C, à partir d'un creuset vide et d'un creuset contenant le verre 1	57
Figure III. 28 : Signal ^{11}B du verre 1 à 1100 °C, 1270 °C et 1550 °C	57
Figure III. 29 : Comparaison des spectres obtenus en ^{11}B (DSX 300) aux mêmes températures (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C) pour les verres 1 et 6	58
Figure III. 30 : Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 1 (9.4 T)	59
Figure III. 31 : Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 3 (9.4 T)	59
Figure III. 32 : Evolution en température du signal ^{23}Na pour le verre 9 (9.4 T)	60
Figure III. 33 : Evolution du déplacement chimique de ^{23}Na pour les verres 1, 3 et 9	61
Figure III. 34 : Evolution de la largeur de raie pour les verres 1, 3 et 9	62
Figure III. 35 : $\log(1/\Delta_{1/2})=f(10^4/T)$ - verres 1, 3 et 9	63
Figure III. 36 : Evolution en température des spectres ^7Li , verre 6	63
Figure III. 37 : Evolution en température des spectres ^7Li , verre 9	64
Figure III. 38 : Evolution en température de la largeur de raie, verres 6 et 9	65
Figure IV. 1 : Four pour cellules multiples et bloc cellules à 4 compartiments	69
Figure IV. 2 : Ensemble expérimental - spectromètre de masse à haute température	70

Figure IV. 3 : Courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ , d'après [62]	72
Figure IV. 4 : Courbe d'ionisation efficace de l'ion Na^+ au-dessus de $\text{Na}_2\text{O}-0.15\text{R}'_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$, d'après [62]	73
Figure IV. 5 : Energie de dissociation de la liaison R- BO_2 , schéma d'après [61]	73
Figure IV. 6 : Courbe d'ionisation efficace de Na^+ à 780 °C	75
Figure IV. 7 : Courbe d'ionisation efficace de H_2O^+ , spectromètre quadripolaire	75
Figure IV. 8 : Courbe d'ionisation efficace de H_2O^+ , spectromètre à secteurs magnétiques	75
Figure IV. 9 : Section efficace totale d'ionisation pour l'azote moléculaire, d'après [75]	77
Figure IV. 10 : $\log(I_{pb}+T/\gamma\sigma f)=f(10^4/T)$	80
Figure IV. 11 : Détermination du facteur A en régime moléculaire	81
Figure IV. 12 : Variation de A en fonction du rapport masse/charge	81
Figure IV. 13 : Diffusion par réflexion des espèces gazeuses	82
Figure IV. 14 : Comparaison du signal résiduel (Na^+) avant et après l'élimination des condensats présents sur le porte cellules en tantale	83
Figure IV. 15 : $\log(P_{\text{NaBO}_2(g)}A) = f(10^4 / T)$	85
Figure IV. 16 : $\log(P_{\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g)}A) = f(10^4 / T)$	86
Figure IV. 17 : $\log(P_{\text{LiBO}_2(g)}A) = f(10^4 / T)$	86
Figure IV. 18 : $\log(P.A) = f(10^4 / T)$ - verres 1 et 6	87
Figure V. 1 : Vitesse d'écoulement K, densité de vapeur D et zone de saturation	101
Figure V. 2 : Echantillon de verre et nacelle utilisée pour les expériences de Transpiration	102
Figure V. 3 : Vue intérieure du tube de travail en alumine	102
Figure V. 4-5-6 : Vues extérieures de l'appareillage de Transpiration	103
Figure V. 7 : Vitesse de vaporisation et densité de vapeur de NaCl à 1060 °C - t=3 h	104
Figure V. 8 : Zone de saturation du verre 1 à 1060 °C - t=3 h	107
Figure V. 9 : Densités de vapeur des verres 1-3-5-6-9-13 et "Eau-Légère"	108
Figure V. 9 ^{bis} : Comparaison des pressions partielles de NaBO_2 (g) calculées par la méthode de transpiration avec celles extrapolées selon la régression linéaire en 1/T obtenue par spectrométrie de masse à haute température – P est exprimée en Pascal	109

Figure V. 10 : Pertes de masse du verre 1 et du verre "Eau-Légère" en fonction du temps, à 1060 °C _____	113
Figure V. 11 : Pertes de masse des verres 1 et "Eau-Légère" à 1060 °C, en fonction de la racine carrée du temps _____	115
Figure V. 12 : Pertes de masse du verre 1 en fonction de \sqrt{t} à 1060 °C-1130 °C-1200 °C _____	115
Figure V. 13 : Schéma d'une interface liquide/gaz _____	116
Figure V. 14 : Valeurs de M_t/C_2 calculées et obtenues expérimentalement par Terai ^[112] _____	120
Figure V. 15 : Valeurs expérimentales (\diamond) et calculées (-) de M_t/C_2 (cm) _____	121
Figure V. 16 : Valeurs expérimentales (\diamond) et calculées (-) de M_t/M_∞ _____	122
Figure V. 17 : Logarithme népérien de D en fonction de $10^4/T$ (K) - verre 1 _____	124
Figure V. 18 : Description de la séquence d'impulsions utilisée pour mesurer T_1 _____	128
Figure V. 19 : Description de la séquence d'impulsions utilisée pour mesurer T_2 _____	129
Figure V. 20 : Mesures de T_1 et T_2 pour le verre 1 (noyau étudié : ^{23}Na) _____	129
Figure V. 21 : Temps de corrélation des processus de relaxation RMN et d'écoulement visqueux - verre 1 _____	130
Figure VI. 1 : Solution ternaire simulant la composition des verres numérotés de 1 à 6 _____	139
Figure VI. 2 : $\ln(a^2_{\text{NaBO}_2}/a^2_{\text{LiBO}_2}) - \ln(\alpha/1-\alpha)$ en fonction de α _____	144
Figure VI. 3 : Dépendance linéaire de w_{AB} avec la température _____	144
Figure VI. 4 : Dépendance linéaire de $w_{\text{AC}} - w_{\text{BC}}$ avec la température _____	145
Figure VI. 5 : $P^m(T) / P^{\text{verre}}(\text{NaBO}_2(g))$ en fonction de α _____	146
Figure VI. 6 : Exploration des fractions molaires au sein d'une solution ternaire _____	149

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Composition du verre R7T7 actif _____	11
Tableau I. 2 : Composition de la matrice de base du verre R7T7 _____	11
Tableau I. 3 : Compositions théoriques exprimées en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'influence de la substitution Na ₂ O par Li ₂ O _____	13
Tableau I. 4 : Compositions théoriques exprimées en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'influence de Cs ₂ O sur la substitution Na ₂ O par Li ₂ O _____	13
Tableau I. 5 : Composition théorique exprimée en pourcentage molaire d'oxydes, permettant d'étudier l'effet du Mo et du Te _____	13
Tableau II. 1: Classification de quelques éléments selon leur aptitude à la vitrification, d'après [6] _____	18
Tableau III. 1: Paramètres d'acquisition des spectres RMN à température ambiante _____	37
Tableau III. 2 : valeurs de ν_Q et de δ_{iso} pour les verres 1-3-6 _____	40
Tableau III. 3 : Pourcentages de bore en coordinence III et IV, verres 1-6-7-9-12 _____	42
Tableau III. 4 : Proportions des espèces (Q ³ (0T)+Q ⁴ (3T)) et Q ⁴ (1T) _____	47
Tableau III. 5 : Paramètres RMN, verres 1-3-8 _____	48
Tableau III. 6 : déplacements chimiques du ²³ Na et espèces associées, d'après [26] _____	48
Tableau IV. 1 : Ions observés au-dessus des verres numérotés de 1 à 6 _____	74
Tableau IV. 2 : Nature des espèces volatiles au-dessus des verres numérotés de 1 à 6 _____	76
Tableau IV. 3 : $\log(P_i A) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$ _____	88
Tableau IV. 4 : Log(P) - résultats publiés dans la littérature _____	89
Tableau IV. 5 : Activité de NaBO ₂ _____	92
Tableau IV. 6: Activité de LiBO ₂ _____	92

Tableau IV. 7 : Enthalpies de dimérisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) _____	94
Tableau IV. 8 : Enthalpies de formation à 1078 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) _____	95
Tableau IV. 9 : Enthalpies de formation et énergies de dissociation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) _____	95
Tableau V. 1 : Vitesse de vaporisation et densité de vapeur de NaCl _____	104
Tableau V. 2 : Pressions de vapeur totales au-dessus de NaCl (en Pa) _____	106
Tableau V. 3 : Densités de vapeur des verres 1-3-5-6-9-13 et "Eau-Légère" _____	108
Tableau V. 4 : Pertes de masse à 1060 °C des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" exprimées en mg d'oxyde _____	110
Tableau V. 5 : Volatilité des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" _____	110
Tableau V. 6 : Fractions molaires des espèces gazeuses au-dessus des verres 1, 3, 6, 9, 13 et "Eau-Légère" ($\text{Na}\cdot\text{BO}_2$: Na_2O associé à B_2O_3 pour former NaBO_2 ou $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$) _____	111
Tableau V. 7 : Fractions pondérales des oxydes volatils _____	111
Tableau V. 8 : Pertes de masse du verre 1 et du verre "Eau-Légère" _____	112
Tableau V. 9 : Pertes de masse du verre 1 à 1060 °C, 1130 °C et 1200 °C _____	115
Tableau V. 10 : Comparaison des valeurs de M_t/C_2 (cm) obtenues expérimentalement à 1380 °C par Terai et al ^[112] (verre au plomb) avec celles obtenues par notre programme _____	120
Tableau V. 11 : Comparaison des valeurs de h, D et α obtenues par Terai et al ^[112] avec celles obtenues par notre programme _____	120
Tableau V. 12 : Valeurs expérimentales et calculées de M_t/C_2 (cm) relatives au verre 1 (1060 °C - 1100 °C - 1200 °C) et au verre de référence "Eau-Légère" (1060 °C) _____	121
Tableau V. 13 : Valeurs de D et α relatives aux verres 1 et "Eau-Légère" _____	122
Tableau V. 14 : Valeurs de α déduites de l'équation de convection _____	122
Tableau VI. 1 : Potentiel d'interaction entre Na_2O et Li_2O en fonction de la température _____	144
Tableau VI. 2 : $w_{AC}-w_{BC}$ en fonction de la température _____	145

ANNEXES

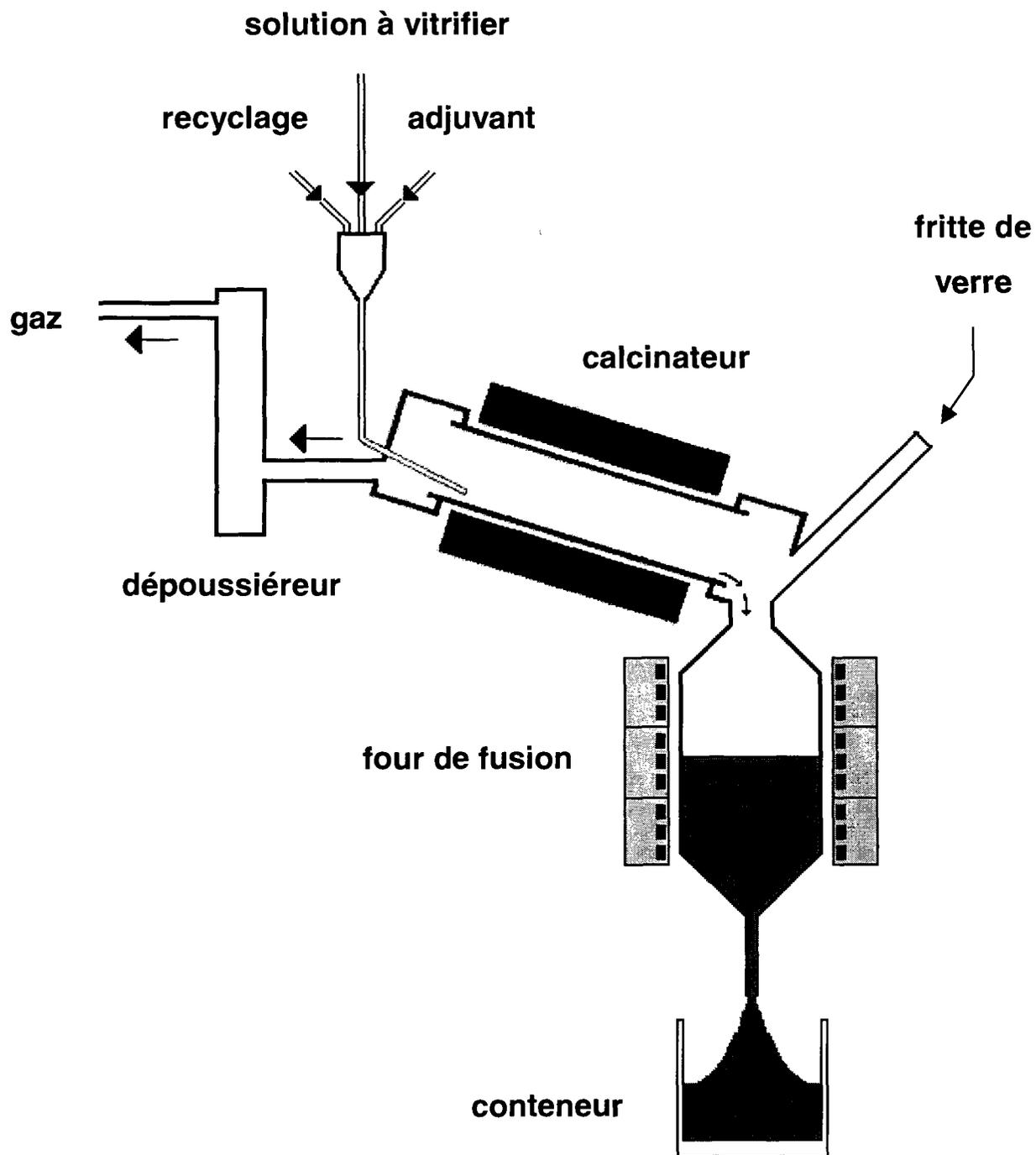
ANNEXE I.A
COMPOSITION DE LA SOLUTION ET DU VERRE "EAU-LEGERE"

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	OXYDES PF Hors RuO ₂ , Rh, Pd	OXYDES D'ACTI- NIDES	Fe ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂ Hors PF	Li ₂ O	ZnO	RuO ₂ , Rh, Pd Précipités	Totaux
M é l a n s e						43,67	1,26 (U) 1,47 (Autres) 1,08 (U)	12,98	1,85	2,26	1,26				3,81	68,56
		7,14		19,82												20,90
(4) Suspension de Fines (g)						2,87 (MoO ₃ , TcO ₂ , SnO ₂ , Sb ₂ O ₃)	0,16 (U) 0,01 (Pu)					2,04			3,11	8,19
SOLUTION DE	g	7,14		19,82		46,54	3,98	12,98	1,85	2,26	1,26	2,04			6,92	104,79
REFERENCE	%	1,59		4,41		10,35	0,89	2,89	0,41	0,50	0,28	0,45			1,54	23,31
(1+2+3+4)																
FRITTE	g	14,75	62,55	24,14	18,02							2,42	8,84	11,16		344,71
	%	58,84	18,15	7,00	5,23							0,70	2,56	3,24		100,00
	%	45,12	3,28	13,92	4,01							0,54	1,97	2,48		76,69
VERRE	g	202,83	21,89	62,55	43,96	18,02	3,98	12,98	1,85	2,26	1,26	4,46	8,84	11,16	6,92	449,50
	%	45,12	4,87	13,92	9,78	4,01	0,89	2,89	0,41	0,50	0,28	0,99	1,97	2,48	1,54	100

Valeurs en gras exprimées en % du poids du verre

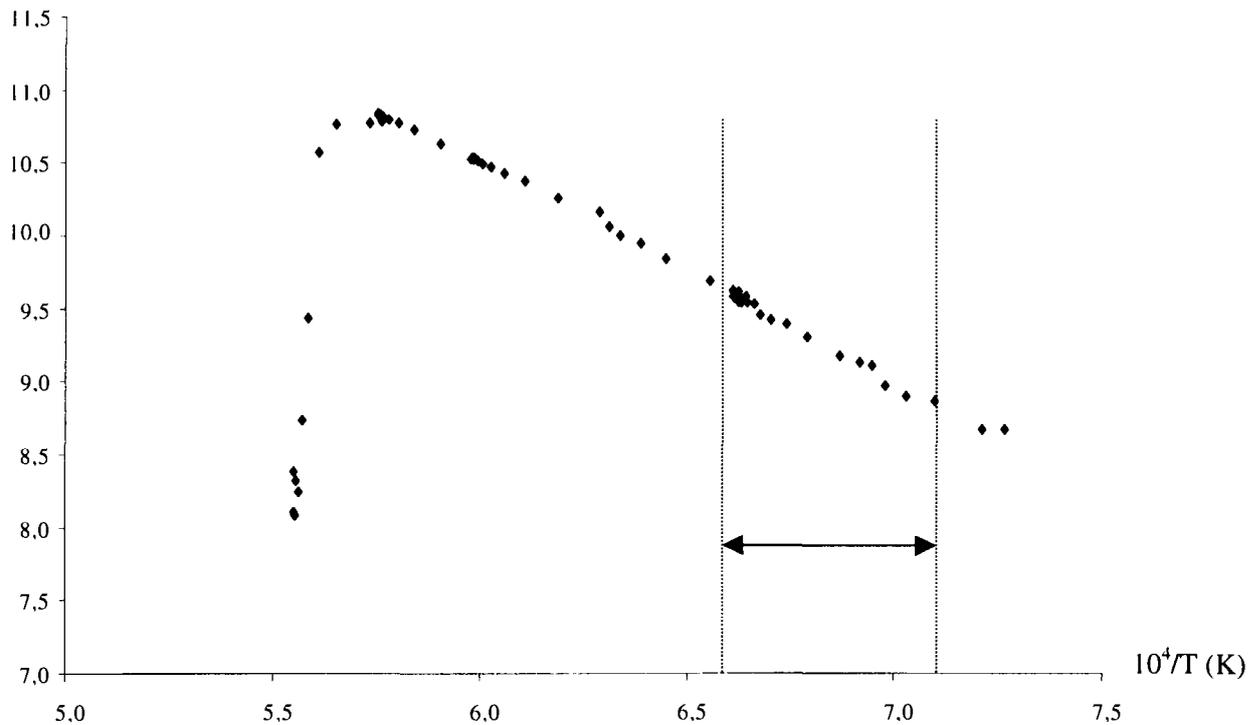
Composition de la solution de référence et du verre de référence R7/T7
(exprimées en gramme pour un litre de solution concentrée à 711 l/t d'U)

ANNEXE I.B
PROCEDE ACTUEL DE VITRIFICATION

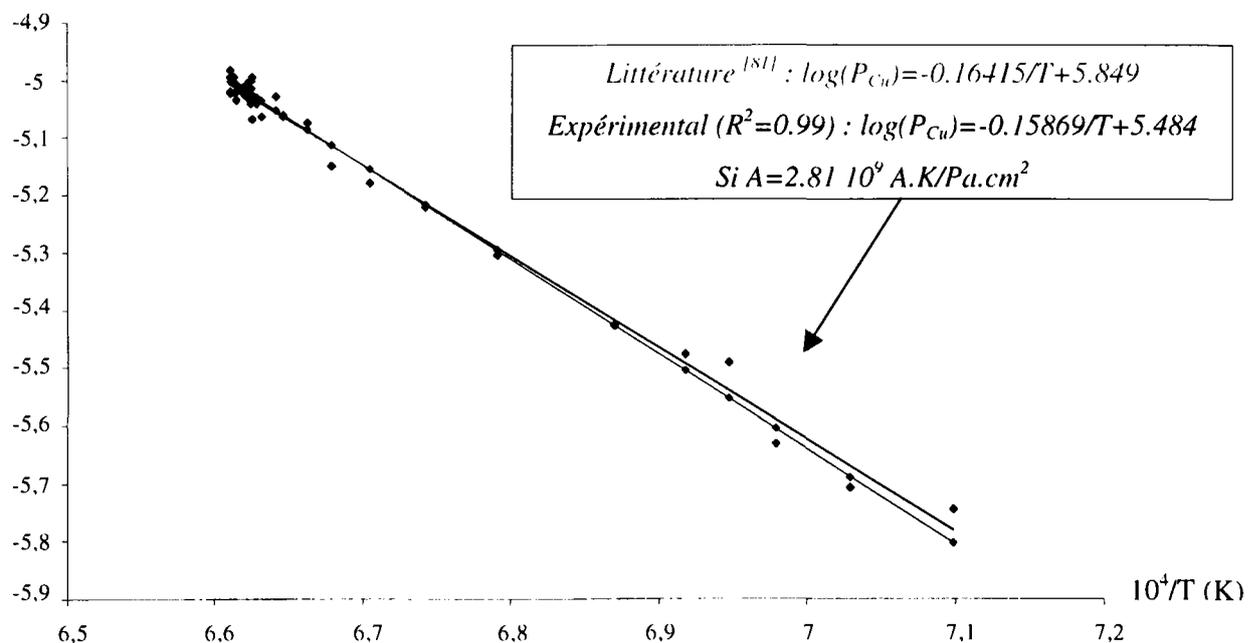


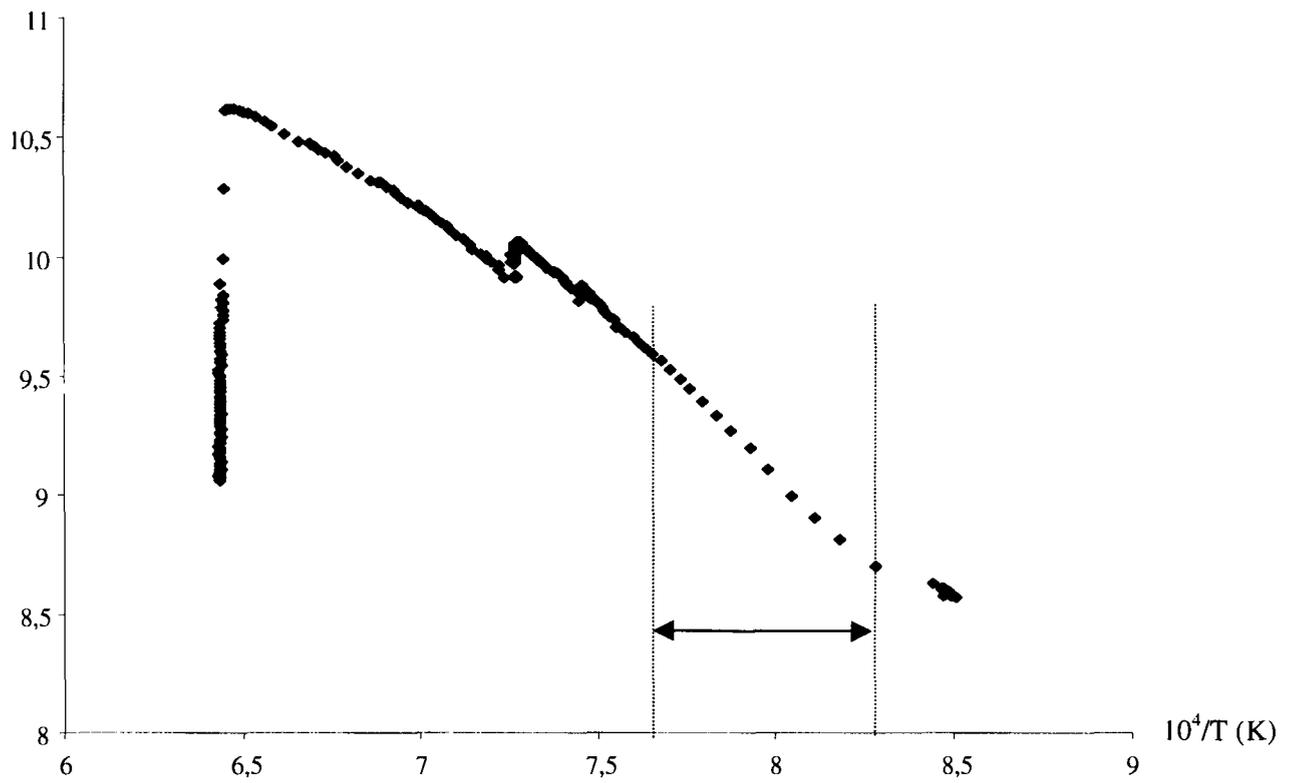
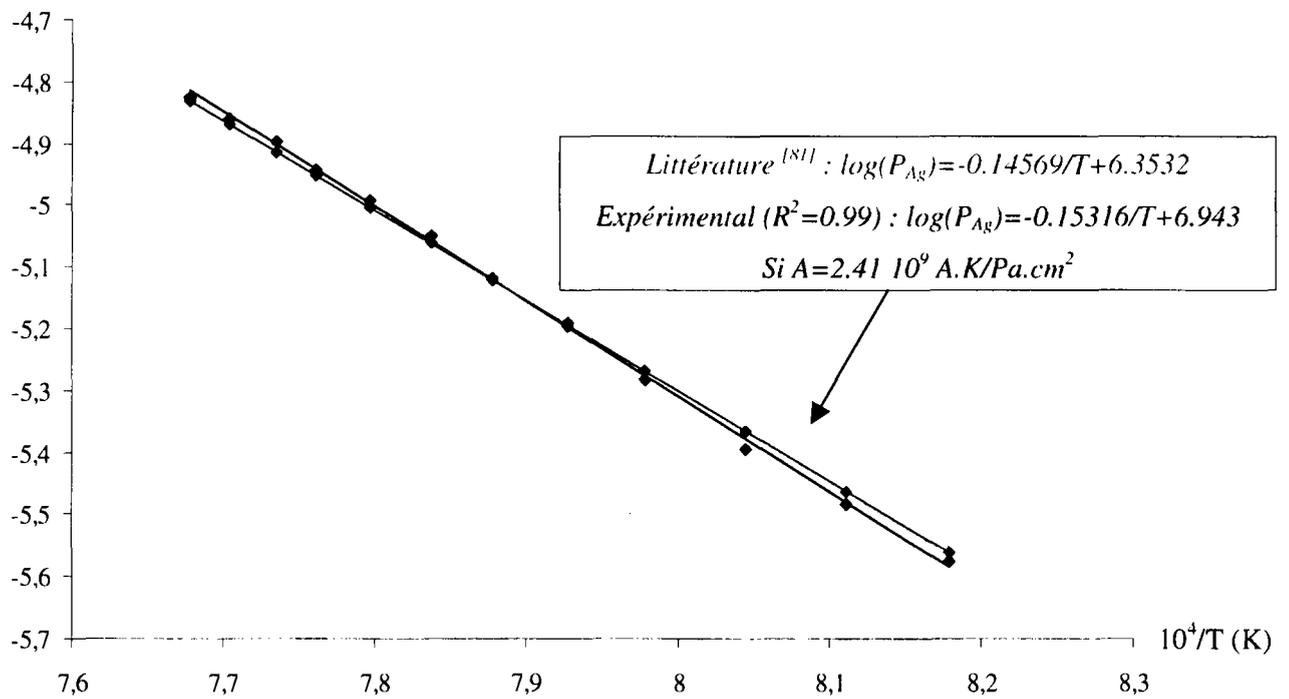
ANNEXE II.A
REGIME MOLECULAIRE AU-DESSUS DU CUIVRE ET DE L'ARGENT

$\log(IT/\gamma\sigma f)_{Cu^{++}}$



$\log(P \text{ (atm)})$



$\log(IT/\gamma\sigma f)_{Ag^+}$  $\log(P \text{ (atm)})$ 

ANNEXE II.B

ABONDANCE ISOTOPIQUE DES IONS Na^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+ , Li^+ , LiBO_2^+

Ces ions sont constitués de plusieurs éléments qui possèdent eux mêmes plusieurs isotopes (à l'exception du sodium 23 : 100 % abondant). Les abondances naturelles de ces derniers sont regroupées dans le tableau suivant :

Elément	Masses	Abondances naturelles %
Li	6	7.4
	7	92.6
B	10	18.3
	11	81.7
O	16	99.76
	17	0.04
	18	0.20

Considérons un ion contenant deux atomes d'un élément comportant deux isotopes d'abondances a et b et de masse m_a et m_b . La probabilité de trouver cet ion à la masse m_a+m_b est égale à $2ab$ (le facteur deux provenant du fait qu'il existe, pour cette masse, deux arrangement possibles de deux atomes).

L'abondance isotopique de l'ion NaBO_2^+ , observé à la masse 66, correspond donc à la somme des probabilités d'avoir :

- un sodium 23, un bore 10, un oxygène 16, un oxygène 17
- un sodium 23, un bore 10, un oxygène 17, un oxygène 16
- un sodium 23, un bore 11, un oxygène 16, un oxygène 16

A titre d'exemple, ces probabilités sont calculées dans le tableau ci-après.

M_j	Probabilités	$f (M_j)$
65 23 10 16 16	$1.82 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-1}$
66 23 10 16 17	$7.30 \cdot 10^{-5}$	$8.13 \cdot 10^{-1}$
23 10 17 16	$7.30 \cdot 10^{-5}$	
23 11 16 16	$8.13 \cdot 10^{-1}$	
67 23 10 17 17	$2.93 \cdot 10^{-8}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$
23 10 16 18	$3.65 \cdot 10^{-4}$	
23 10 18 16	$3.65 \cdot 10^{-4}$	
23 11 16 17	$3.26 \cdot 10^{-4}$	
23 11 17 16	$3.26 \cdot 10^{-4}$	
68 23 10 17 18	$1.46 \cdot 10^{-7}$	$3.26 \cdot 10^{-3}$
23 10 18 17	$1.46 \cdot 10^{-7}$	
23 11 17 17	$1.31 \cdot 10^{-7}$	
23 11 16 18	$1.63 \cdot 10^{-3}$	
23 11 18 16	$1.63 \cdot 10^{-3}$	
69 23 10 18 18	$7.32 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-6}$
23 11 17 18	$6.54 \cdot 10^{-7}$	
23 11 18 17	$6.54 \cdot 10^{-7}$	
70 23 11 18 18	$3.27 \cdot 10^{-6}$	$3.27 \cdot 10^{-6}$

On procède de la même façon pour les autres ions :

Ion	Masse	Abondance isotopique
Na^+	23	1
NaBO_2^+	66	$8.13 \cdot 10^{-1}$
Na_2BO_2^+	89	$8.13 \cdot 10^{-1}$
Li^+	7	$9.26 \cdot 10^{-1}$
LiBO_2^+	50	$7.53 \cdot 10^{-1}$

ANNEXE II.C

$$\log(IT) = f(10^4/T) - Na^+, Li^+$$

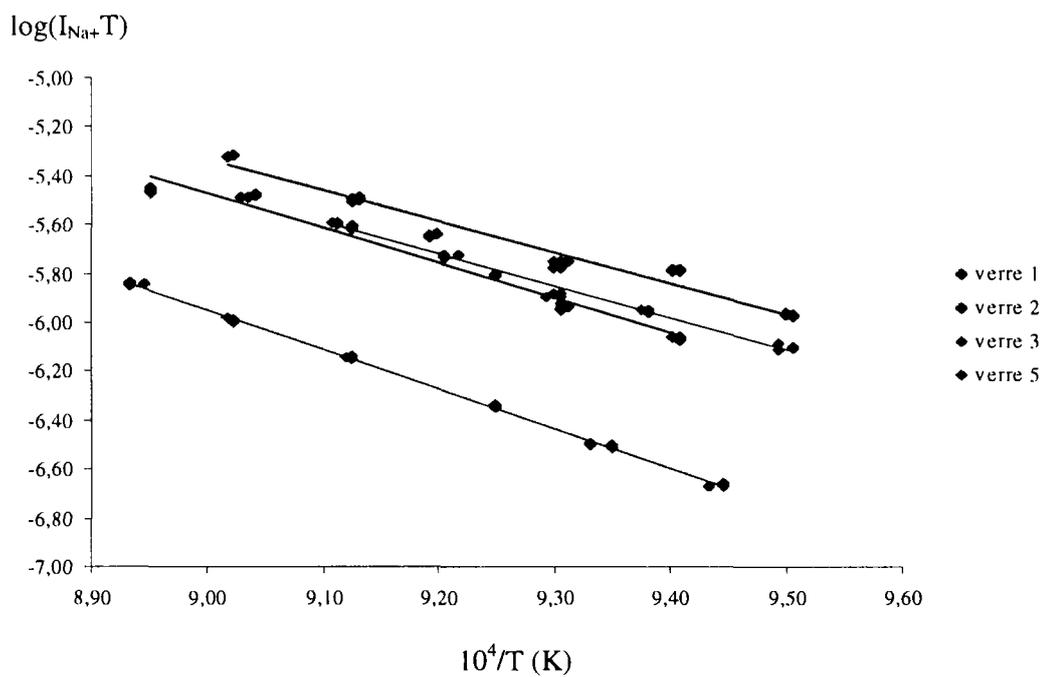


Figure a : $\log(I_{Na+T})=f(10^4/T)$

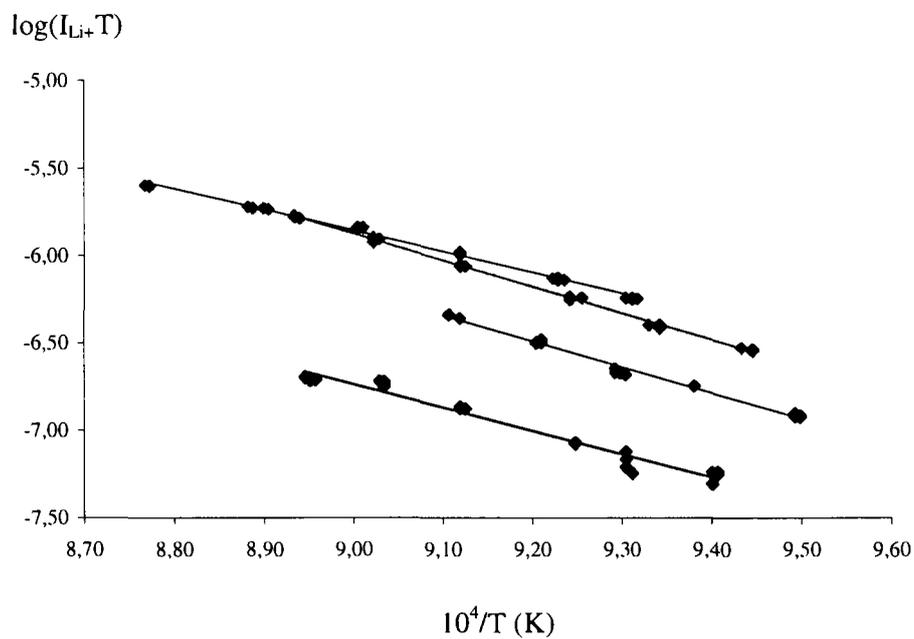


Figure b : $\log(I_{Li+T})=f(10^4/T)$

ANNEXE II.D

REGRESSION LINEAIRE $\log(P_i.A) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$

Le calcul des paramètres de la droite de régression linéaire se fait à partir des N couples (x_i, y_i) obtenus, en mesurant Y ($\log(P.A)$) pour différentes valeurs de X ($1/T$). Si on pose :

$$W_1 = \sum_i x_i y_i - \frac{\left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i y_i\right)}{N}$$

$$W_2 = \sum_i x_i^2 - \frac{\left(\sum_i x_i\right)^2}{N}$$

$$W_3 = \sum_i y_i^2 - \frac{\left(\sum_i y_i\right)^2}{N}$$

On a alors :

$$C = \frac{W_1}{W_2}$$

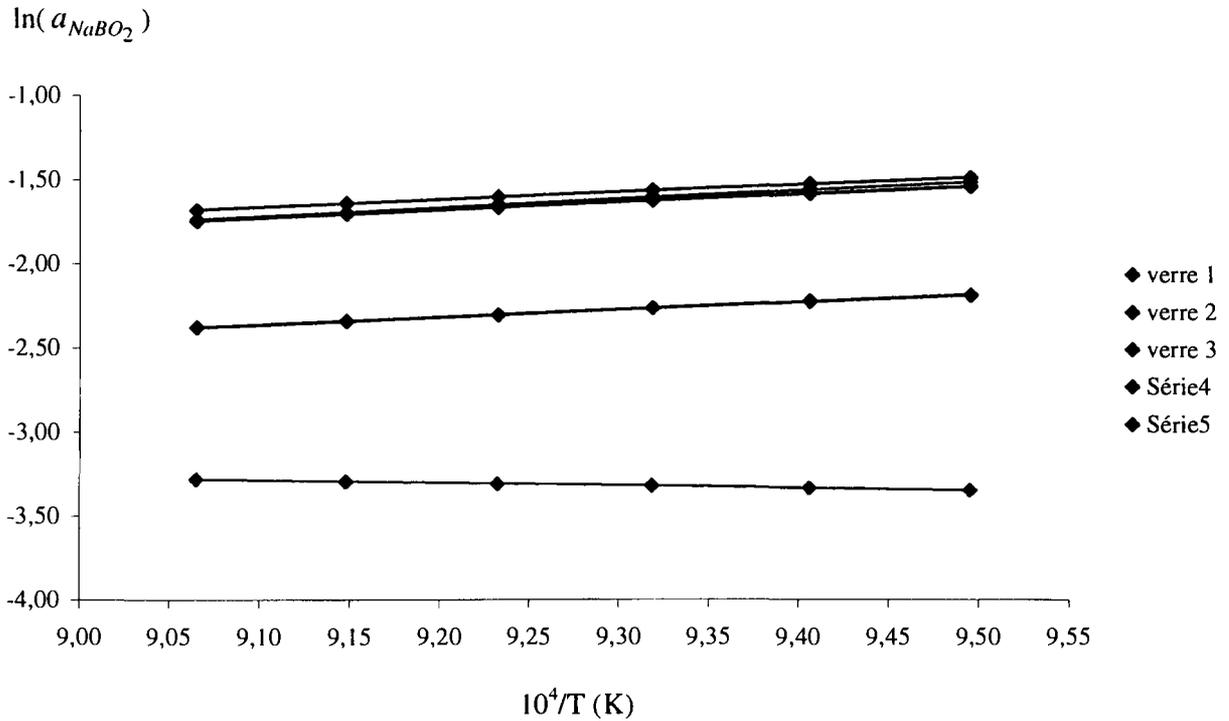
$$\sigma_C^2 = \frac{W_3 - \frac{(W_1)^2}{W_2}}{(N-2) W_2} \quad (N-2 : \text{nombre de degrés de liberté}) \quad \rightarrow \quad \delta_C = \frac{2\sigma_C}{N^{1/2}}$$

$$B = \frac{1}{N} \left[\sum_i y_i - C \sum_i x_i \right]$$

$$\sigma_B^2 = \frac{W_3 - \frac{(W_1)^2}{W_2}}{(N-2)} \left[\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{W_2} \right] \quad \text{avec} \quad \bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{N} \quad \rightarrow \quad \delta_B = \frac{2\sigma_B}{N^{1/2}}$$

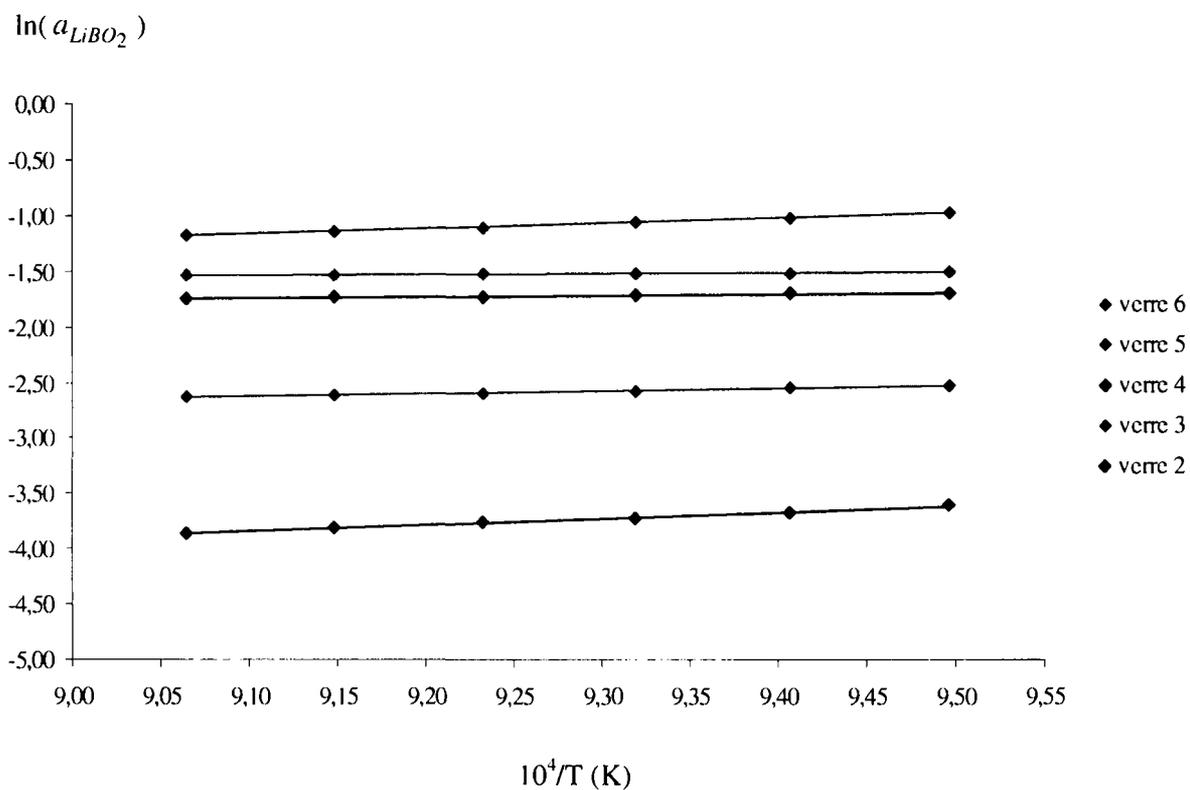
ANNEXE II.E

Activité de NaBO_2 et de LiBO_2 - $\ln(a_i) = f(10^4/T)$



Verre	$\ln(a_{\text{NaBO}_2}) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C)/T$
1	$-(5.61 \pm 4.37 \cdot 10^{-2}) + (0.43 \pm 4.71 \cdot 10^{-3})/T$
2	$-(5.86 \pm 3.13 \cdot 10^{-2}) + (0.45 \pm 3.37 \cdot 10^{-3})/T$
3	$-(6.31 \pm 6.09 \cdot 10^{-2}) + (0.51 \pm 6.56 \cdot 10^{-3})/T$
4	$-(6.31 \pm 2.84 \cdot 10^{-2}) + (0.43 \pm 3.06 \cdot 10^{-3})/T$
5	$-(1.93 \pm 3.39 \cdot 10^{-2}) - (0.15 \pm 3.66 \cdot 10^{-3})/T$

$$\ln(a_{\text{NaBO}_2}) = f(10^4/T)$$



Verre	$\ln(a_{LiBO_2}) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C)/T$
6	$-(5.33 \pm 3.15 \cdot 10^{-2}) + (0.46 \pm 3.40 \cdot 10^{-3})/T$
5	$-(2.18 \pm 2.66 \cdot 10^{-2}) + (0.07 \pm 2.87 \cdot 10^{-3})/T$
4	$-(2.94 \pm 1.27 \cdot 10^{-2}) + (0.13 \pm 1.36 \cdot 10^{-3})/T$
3	$-(4.88 \pm 3.10 \cdot 10^{-2}) + (0.25 \pm 3.34 \cdot 10^{-3})/T$
2	$-(9.11 \pm 5.36 \cdot 10^{-2}) + (0.58 \pm 5.78 \cdot 10^{-3})/T$

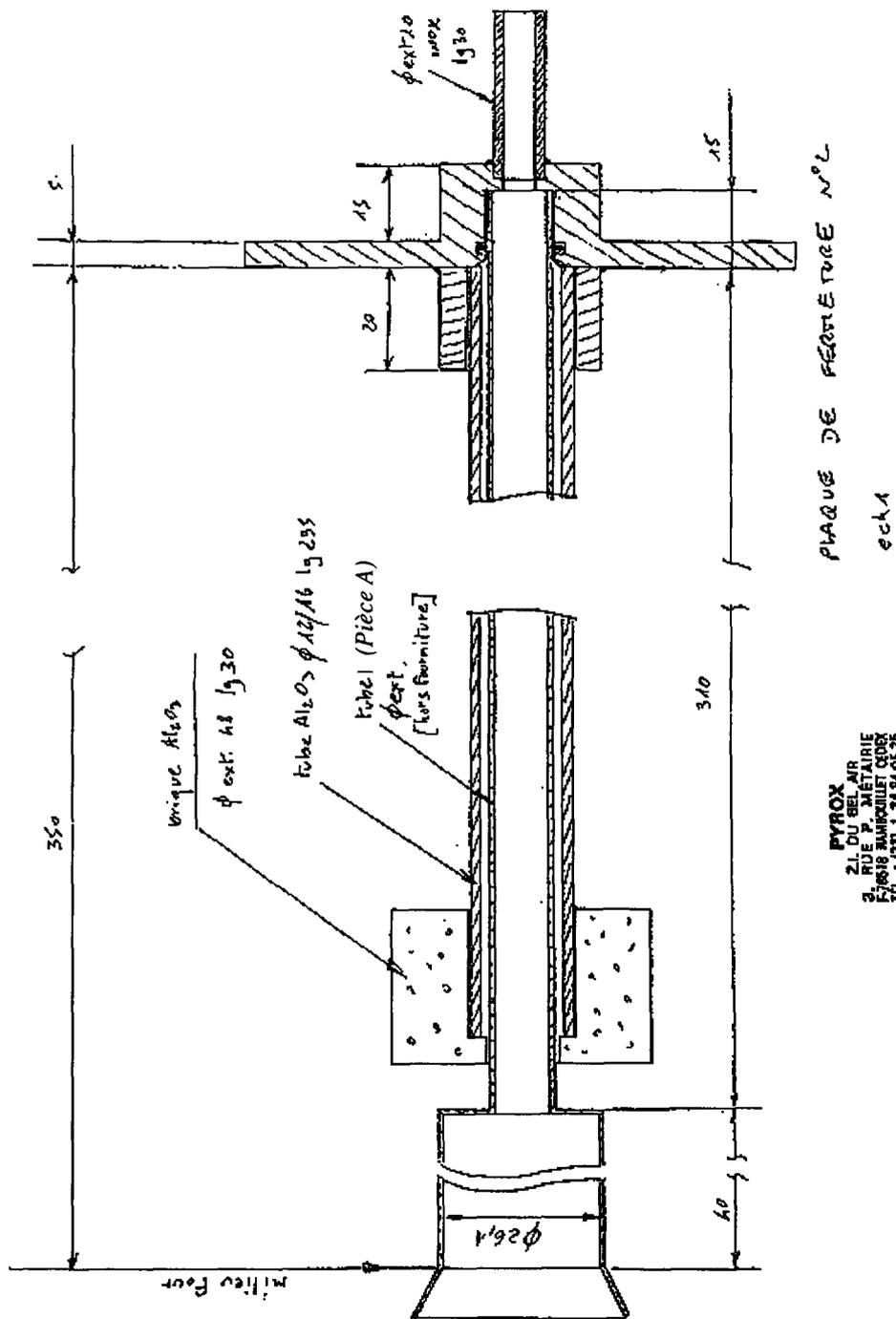
$$\ln(a_{LiBO_2}) = f(10^4/T)$$

ANNEXE II.F

REGRESSION LINEAIRE $\log(IT) = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$

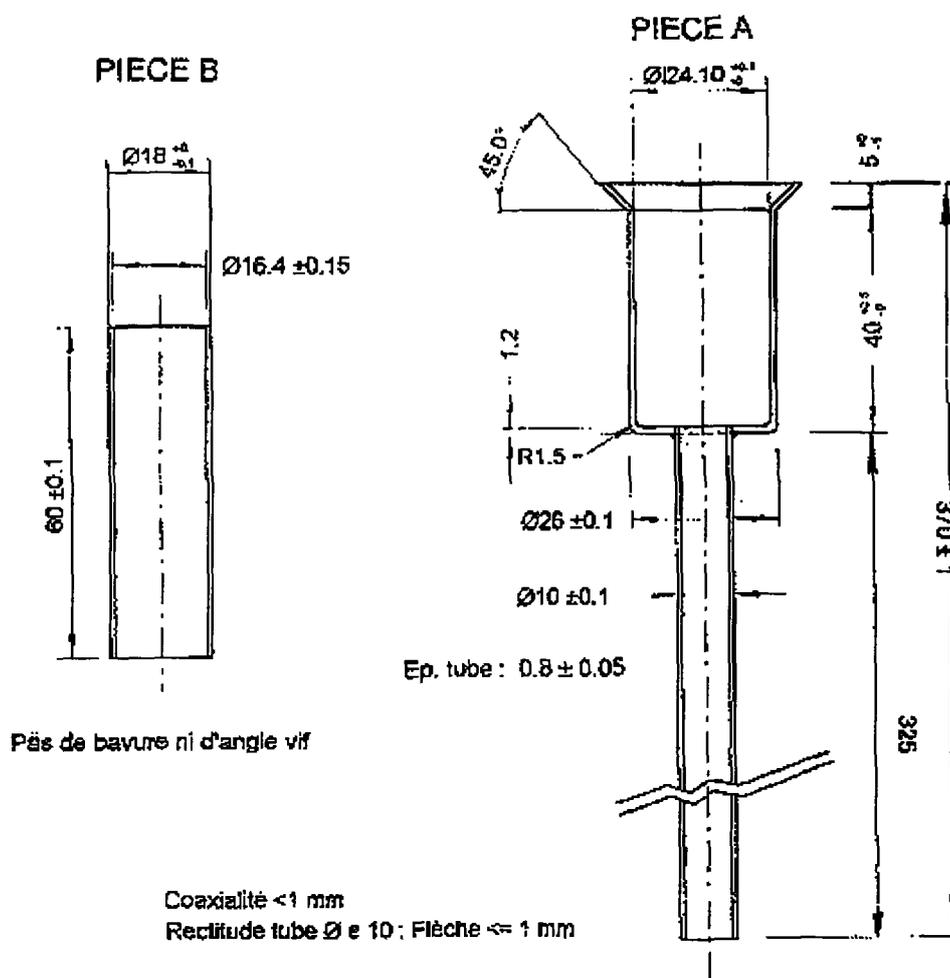
Composé	$\log(IT)_{Na^+} = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$
NaBO ₂ (s)	$(9.18 \pm 7 \cdot 10^{-2}) - (15353.51 \pm 80.47) / T$
1	$(6 \pm 0.173) - (12584.97 \pm 186.65) / T$
2	$(7.38 \pm 0.189) - (14282.53 \pm 206.12) / T$
3	$(6.24 \pm 0.147) - (12998.19 \pm 157.90) / T$
5	$(8.60 \pm 0.044) - (16167.29 \pm 47.49) / T$
Composé	$\log(IT)_{NaBO_2} = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$
NaBO ₂ (s)	$(7.83 \pm 8 \cdot 10^{-2}) - (15157.32 \pm 88.71) / T$
1	$(4.24 \pm 0.136) - (11966.60 \pm 147.70) / T$
2	$(4.81 \pm 0.166) - (12701.12 \pm 181.12) / T$
3	$(5.90 \pm 0.256) - (13994 \pm 275.64) / T$
5	$(6.83 \pm 0.279) - (15618.10 \pm 305.75) / T$
Composé	$\log(IT)_{Li^+} = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$
LiBO ₂ (s)	$(8.36 \pm 0.124) - (15107.10 \pm 134.38) / T$
6	$(4.88 \pm 0.063) - (11927.67 \pm 70.06) / T$
5	$(7.70 \pm 0.054) - (15085.38 \pm 59.12) / T$
3	$(7.10 \pm 0.153) - (14765.74 \pm 164.73) / T$
2	$(5.26 \pm 0.192) - (13321.27 \pm 210.04) / T$
Composé	$\log(IT)_{LiBO_2} = (B \pm \delta B) + (C \pm \delta C) / T$
LiBO ₂ (s)	$(7.77 \pm 0.126) - (15531.09 \pm 137.29) / T$
6	$(5.48 \pm 0.134) - (13644.32 \pm 147.85) / T$
5	$(6.78 \pm 0.126) - (15160.03 \pm 137.07) / T$

ANNEXE II.G
SCHEMAS DE CONCEPTION DE L'APPAREILLAGE DE TRANSPIRATION



PYROX
 21, DU BEL AIR
 2, RUE P. MÉTALRIE
 F-95118 BAMBUILLET CEDEX
 TEL. : (33) 1 34.34.03.25
 FAX : (33) 1 30.41.00.46

Partie interne droite du four



*Pièce B : tube en Pt-Rh 10 % servant à pallier toute rupture
d'étanchéité au niveau de la chambre de volatilité*

Pièce A : tube en Pt-Rh 10 % servant à collecter les espèces volatiles

Ce travail a pour objectif l'étude des mécanismes qui contrôlent la volatilité du verre de référence utilisé pour le confinement des déchets radioactifs. Il a été réalisé sur des compositions simplifiées, dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(1-\alpha)\text{Na}_2\text{O}\text{-}\alpha\text{Li}_2\text{O}\text{-CaO}$.

L'approche structurale menée par RMN, depuis la température ambiante jusqu'à 1500°C , met en évidence une forte augmentation de la mobilité des ions au dessus de T_g . Un échange rapide est observé entre B^{IV} et B^{III} sites, ainsi qu'un changement de coordination $\text{B}^{\text{IV}} \rightarrow \text{B}^{\text{III}}$ vers 1100°C .

L'analyse de la phase vapeur, effectuée par spectrométrie de masse à haute température couplée à des colonnes de Knudsen, révèle la présence entre 780°C et 830°C de $\text{NaBO}_2(\text{g})$, $\text{LiBO}_2(\text{g})$ et $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g})$. Le calcul de la pression partielle de chaque espèce montre que la pression totale des verres simplifiés est dominée par la contribution du sodium.

Pour étudier la volatilité des verres à plus haute température, un appareillage utilisant la méthode de Transpiration a été réalisé. Les analyses des condensats indiquent la présence à 1060°C des espèces citées précédemment. Pour chaque composition étudiée en régime de saturation, la vitesse de vaporisation et la densité de vapeur totale sont déterminées. Nous montrons ainsi que la volatilité du verre de référence peut être simulée par celle d'un verre simplifié. Pour $\alpha=1$, la cinétique de vaporisation entre 1060°C et 1200°C met en évidence une évaporation en surface associée à un mécanisme de diffusion dans le verre fondu. Il en est de même pour la volatilité du verre de référence à 1060°C .

Pour déterminer enfin l'origine microscopique de ces mécanismes, nous développons un modèle d'interactions moléculaires. Entre 780°C et 830°C , ces mécanismes sont contrôlés par la forte attraction entre Na_2O et Li_2O . Cette dernière maintient la pression de vapeur totale à un niveau quasi constant jusqu'à $\alpha=0.27$.

Volatility of simplified borosilicate glasses and other glasses of nuclear interest

The present work is a study of the mechanisms which control the volatility of the reference glass used for the confinement of radioactive wastes. It is conducted on simplified compositions in the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(1-\alpha)\text{Na}_2\text{O}\text{-}\alpha\text{Li}_2\text{O}\text{-CaO}$ system.

The structural approach carried out by NMR, from room temperature up to 1500°C , shows a strong increase in the mobility of anions above T_g . A rapid exchange between B^{IV} and B^{III} sites near 780°C and the change of coordination number $\text{B}^{\text{IV}} \rightarrow \text{B}^{\text{III}}$ near 1100°C , also seem to take place.

The analysis of the vapor phase, carried out by High Temperature Mass Spectrometry coupled to Knudsen cells, reveals the presence between 780°C and 830°C of $\text{NaBO}_2(\text{g})$, $\text{LiBO}_2(\text{g})$ and $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(\text{g})$. The calculation of the partial pressure of each species shows that the total pressure of simplified glasses is dominated by the contribution of sodium.

To study the volatility of glasses at higher temperature, equipment using the Transpiration method was used. The analysis of the deposits indicate the presence at 1060°C of the species quoted previously. The vaporization rate and the vapor density were determined for each composition studied in a saturated state. Thus, we show that the volatility of the reference glass can be simulated by that of a simplified glass. For $\alpha=1$, the kinetic of vaporization between 1060°C and 1200°C reveals an evaporation from the surface associated with a mechanism of diffusion in the molten glass. This is similar to the volatility of the reference glass at 1060°C .

To finally explain these mechanisms on a microscopic basis, we develop a model of molecular interactions. Between 780°C and 830°C , these mechanisms are controlled by a strong attraction between Na_2O and Li_2O , which maintains the total vapor pressure on a quasi-constant level up to $\alpha=0.27$.