

Redox du verre au liquide

*bilan de l'atelier Redox
USTV, IGDR Verres et Revelor,
les 21 et 22 mars 2013
Université de Lorraine Nancy*

Dominique de Ligny

Institut Lumière Matière, Equipe Soprano
Université Lyon 1 Claude Bernard

Présentation Patchwork

- Conclusions
- Sentiment de compréhension
- Existences de photos
- Tentative de faire une histoire qui se tient

1. Contexte

Compréhension de la planète Terre, Verres d'Art et de Masse, Couleur

2. Méthodologie théorie et expériences

Thermodynamique, Spectroscopie, Equilibres, Electrochimie

3. Etude des phénomènes

Verre float, Verres nucléaires, Modélisations multi échelles

Redox et magmatisme

Laurent TISSANDIER

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

UMR 7358 CNRS/ UdL



Différenciation planétaire

Energie apportée par:

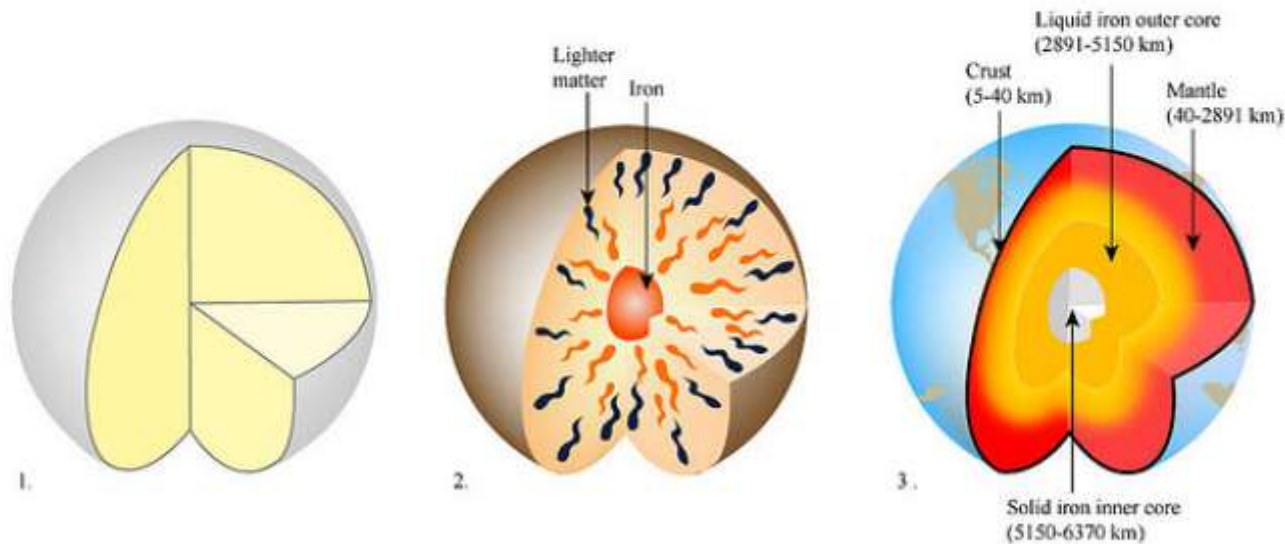
- l'accrétion des corps rocheux
- la désintégration des éléments radioactifs

→ Fusion d'une grande partie de la Terre

Océan magmatique



**Ségrégation gravitaire et chimique
des éléments**



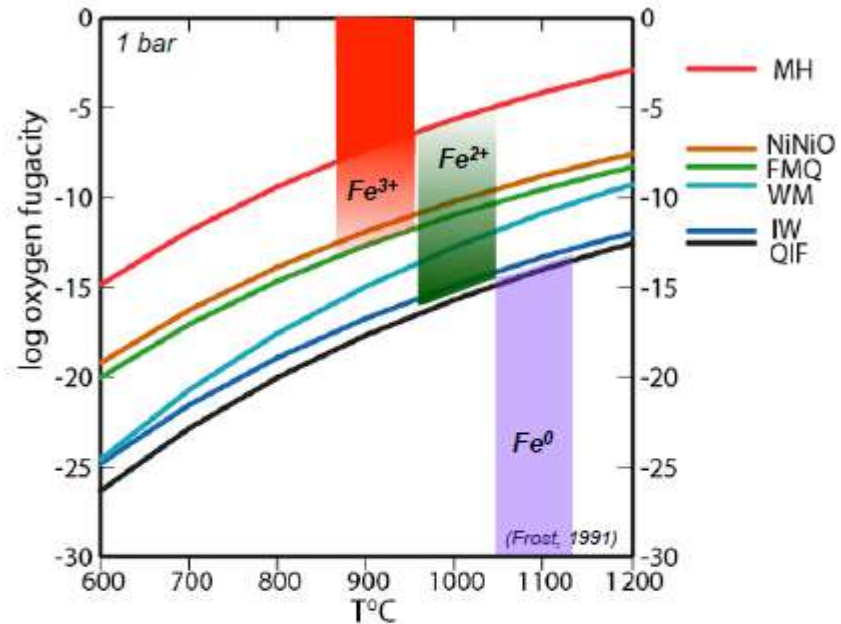
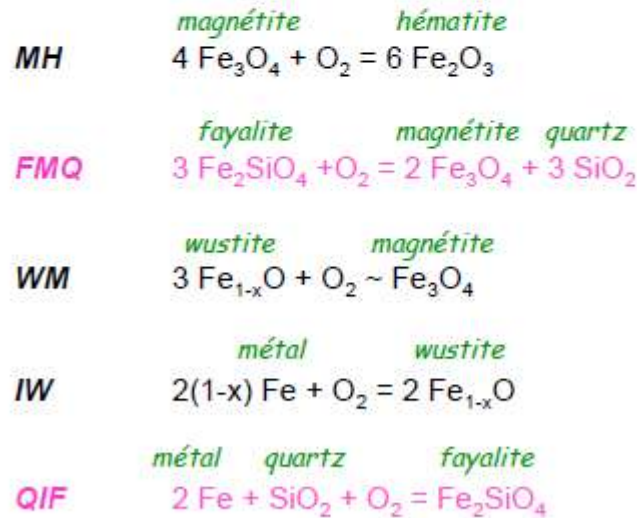
Planète à plusieurs enveloppes

Les tampons redox

Dans les conditions « terrestres »,

Fe sous forme :

- Fe⁰ → *noyau métallique*
- Fe²⁺ → **silicates** et oxydes
- Fe³⁺ → *silicates* et **oxydes**



$$\log(f\text{O}_2) = A / T + B + C(P-1) / T \quad (P \text{ en bars, } T \text{ en Kelvins})$$

- Référentiel pour les redox des roches terrestres
 (même si les assemblages en jeu pas toujours présents)

- Contrôle des $f\text{O}_2$ pour la pétrologie expérimentale

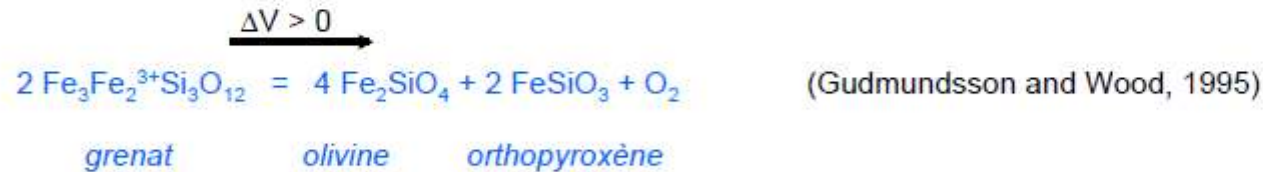
Redox du manteau supérieur

Dans manteau supérieur :

- *péridotites à grenat* (60 km < prof. < 410 km)

olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, grenat, oxydes

\swarrow \nearrow \swarrow \nearrow \nearrow \nearrow
 Fe^{2+} / Mg Fe^{2+} / Fe^{3+} [Ti]



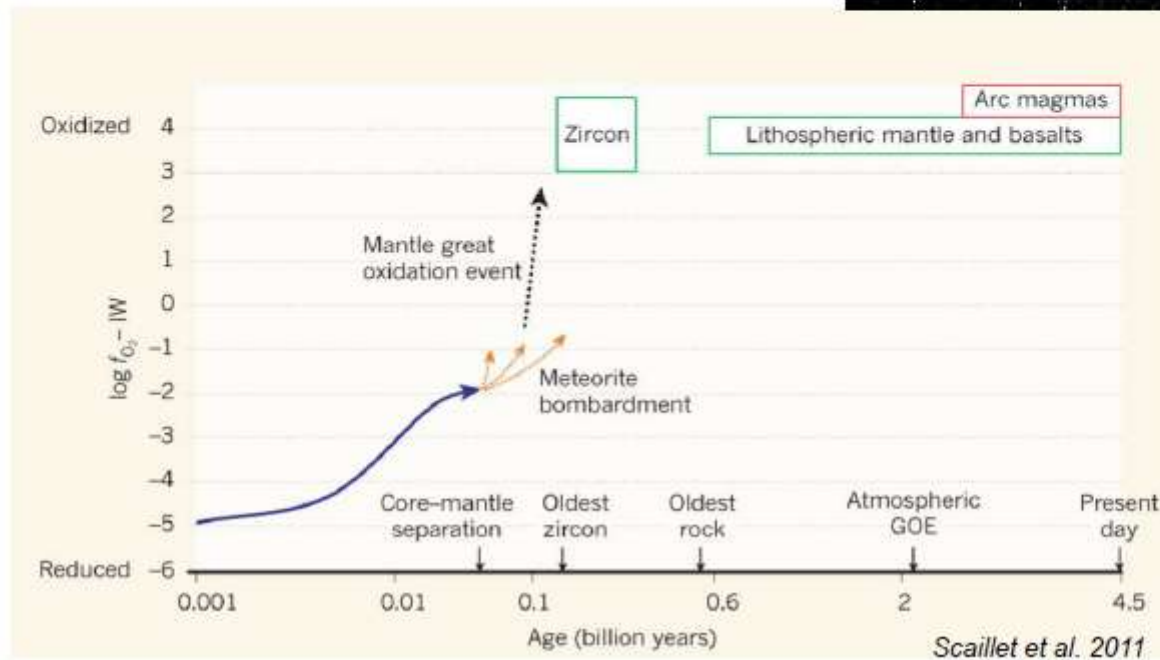
Quand P augmente \longrightarrow Cristallisation du grenat favorisée

\longrightarrow baisse de la fO_2 intrinsèque

D'une manière générale, les espèces minérales avec Fe^{3+} sont favorisées quand P augmente

Evolution globale du manteau

- Redox du manteau semble avoir été fixé très tôt dans l'histoire de la Terre
- Variations limitées au cours des différentes époques
- Rôle très limité du bombardement tardif (« late veneer »)



RéDOX et COULEURS



Maitre dans la création de pièces d'art et
de décoration en pâte de cristal
multicolores

Atelier RédoX,
Nancy les 21 et 22 mars 2013

Rédox et couleurs
Franck Humbert & Bertrand Colin-Seigner

Daum
FONDÉ EN 1878

CE QU' IL FAUT POUR REUSSIR

- ✓ UN BON CHIMISTE ET PILOTE DE FOUR
- ✓ LES BONNES MATIERES PREMIERES CONSTANTES ET FIABLES
- ✓ UN FOUR DE PUISSANCE SUFFISANTE
- ✓ UN PYROMETRE OPTIQUE
- ✓ BEAUCOUP DE RIGUEUR ET DE VOLONTE



4. PROCESS DE FUSION

- ✓ ENFOURNEMENT DE LA 'FARINE'
- ✓ BOUCHAGE DU 'POT'
- ✓ SUIVIS DE LA TEMPERATURE DU BAIN DE VERRE
- ✓ DEBOUCHAGE A LA TEMPERATURE DE CONSIGNE
- ✓ **CUEILLAGE OU RACLAGE**
- ✓ RECUISSON
- ✓ CONTRÔLE ET CHOIX



5. LES COULEURS SENSIBLES AU REDOX

- ✓ ELEMENT COLORANT :

Se

- ✓ COULEURS OBTENUES :

Du rose aux ambres

- ✓ INFLUENCE DE LA COMPOSITION :

Sans oxydant ⇒ Rose

Avec oxydant ⇒ Ambres



- ✓ INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

Les Ambres foncent avec l'augmentation de la température du bain de verre

- ✓ INFLUENCE DE LA DUREE DE FUSION :

Une durée excessive de fusion va foncer les ambres

6. L'UTILISATION EN PROCESS PdC

- ✓ CIRE
- ✓ PLATRE
- ✓ DECIRAGE
- ✓ **GROISILS**
- ✓ CUISSON
- ✓ DEPLATRAGE
- ✓ CHOIX



7. LES INTERACTIONS DE COULEURS

- ✓ Migration des éléments colorant
- ✓ Interaction des éléments colorants
- ✓ Changement du niveau d'oxydation du verre



Redox et Verres de Phosphates

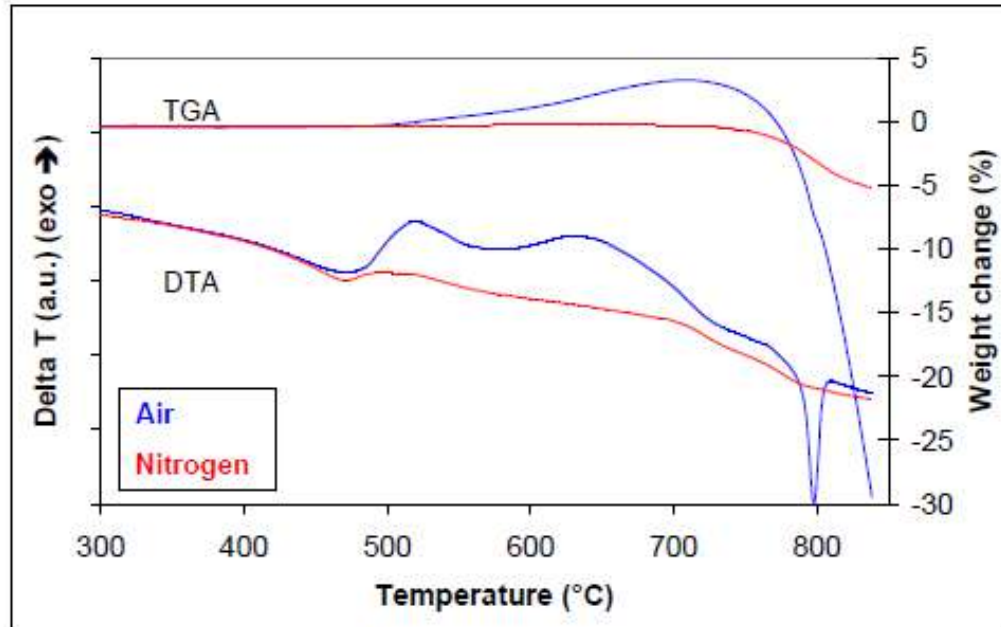


80 NaPO₃ - (20-x) SnO - x RO₃ avec R = W ou Mo

Redox et vitrocéramiques

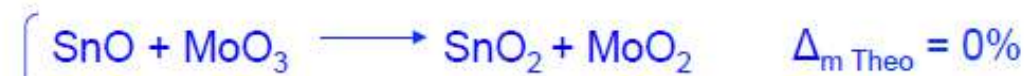
• SnO - MoO₃

$T_m(\text{MoO}_3) = 801^\circ\text{C}$

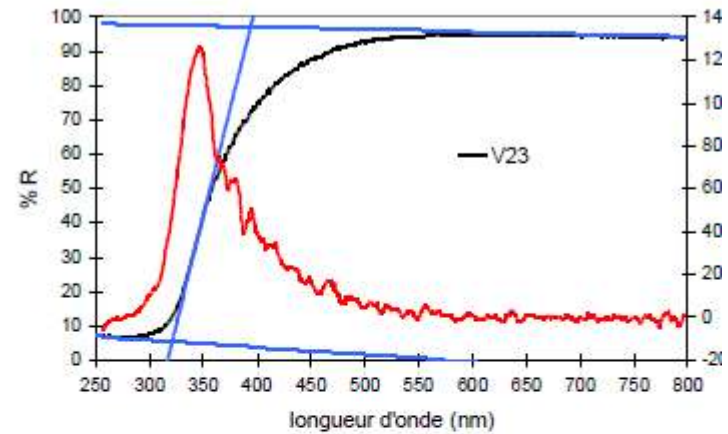
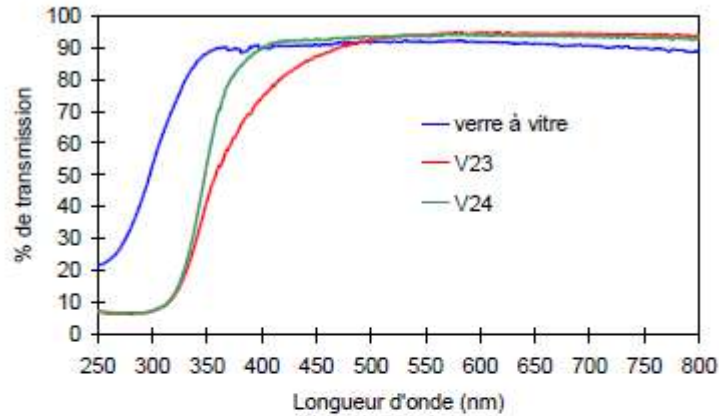


DRX:

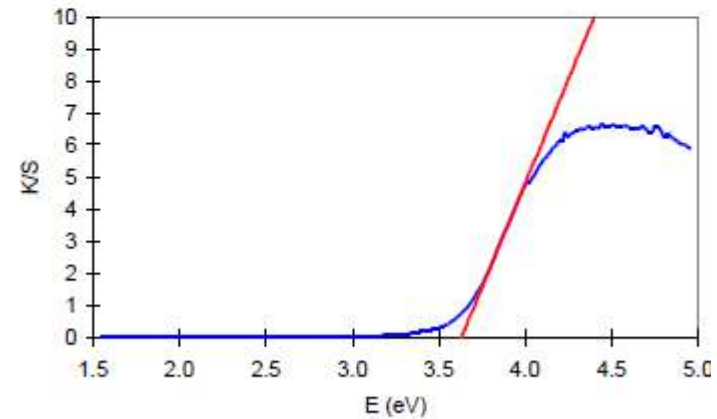
- SnO₂ (M)
- SnO₂ - 2MoO₃ (M)
- SnO₂ (M)
- MoO₂ (M)



Redox et propriétés optiques



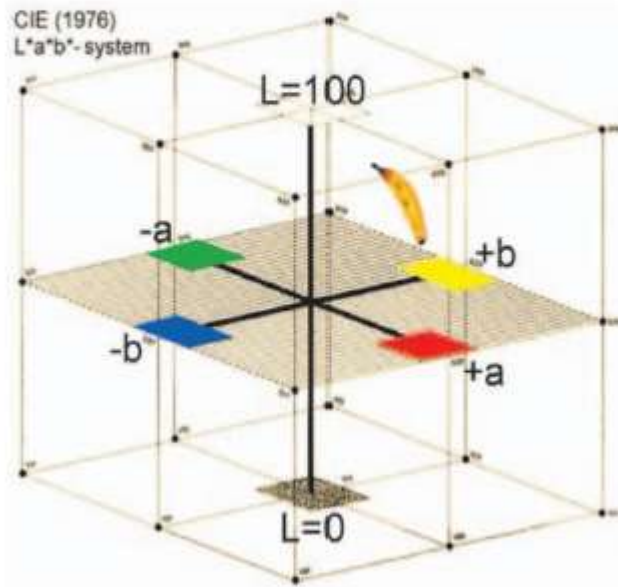
- coupure UV \Rightarrow band gap optique
 Silicates > 4 e.V.
 Phosphates \sim 3.5 e.V.
- $n_D \nearrow$ Transmission \searrow
 Verre à vitre \sim 92%



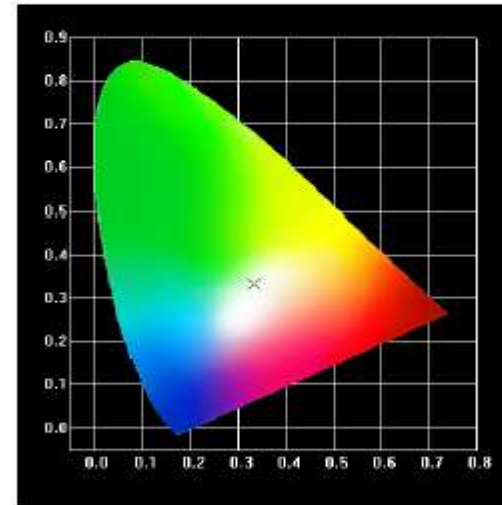
Redox et propriétés optiques

CIE L*a*b* (1976)

- L^* est la luminance : 0 (noir) à 100 (blanc).
- composante a^* : rouge (positive) au vert (négative) - (0 = gris)
- composante b^* : jaune (positive) au bleu (négative) - (0 = gris)



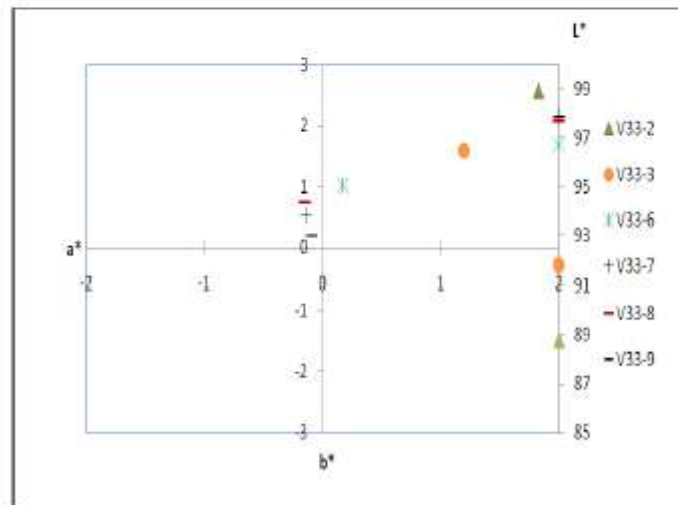
CIE L*a*b* (1976)



CIE XYZ(1932)

Redox et propriétés optiques

n°	NaPO ₃	Ca ₂ P ₂ O ₇	ZnO	Nb ₂ O ₅	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
V33-2	40%	20%	20%	15%	5%			
V33-3	40%	20%	20%	15%		5%		
V33-6	40%	20%	20%	15%	5%			1% wt.
V33-7	40%	20%	20%	15%	5%		1% wt.	
V33-8	40%	20%	20%	15%		5%		1% wt.
V33-9	40%	20%	20%	15%		5%	1% wt.	



Redox et propriétés optiques

	Fusion (°C)	Tg (°C)	Hv (MPa)	E (GPa)	DR (g.cm ⁻² .min ⁻¹)
verre à vitre	~1500	~550	4500	70	1.08 10 ⁻⁸
sélection	1000	540	4810	80	1.60 10⁻⁸



Fours, compositions et équilibre Rédox

M-H Chopinet

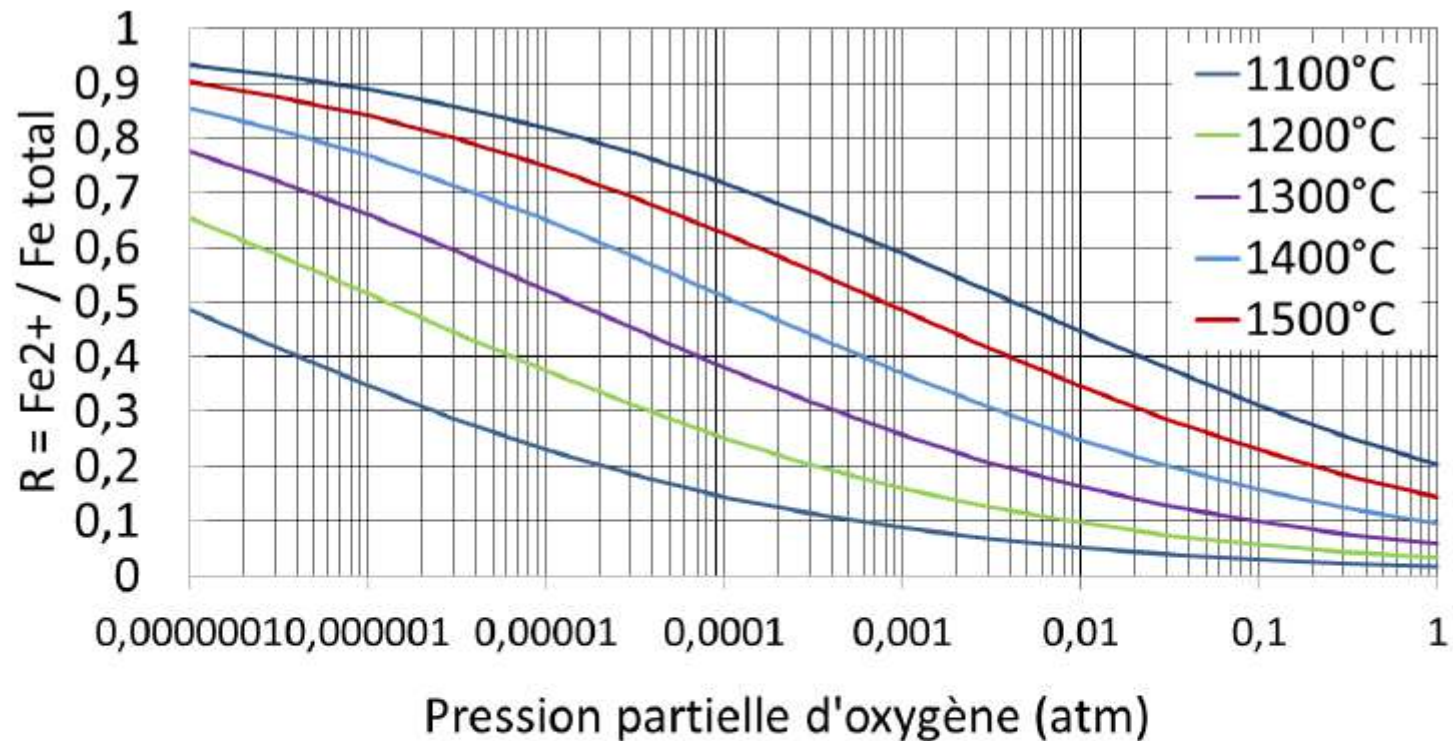
UMR 125 CNRS Saint-Gobain




SAINT-GOBAIN

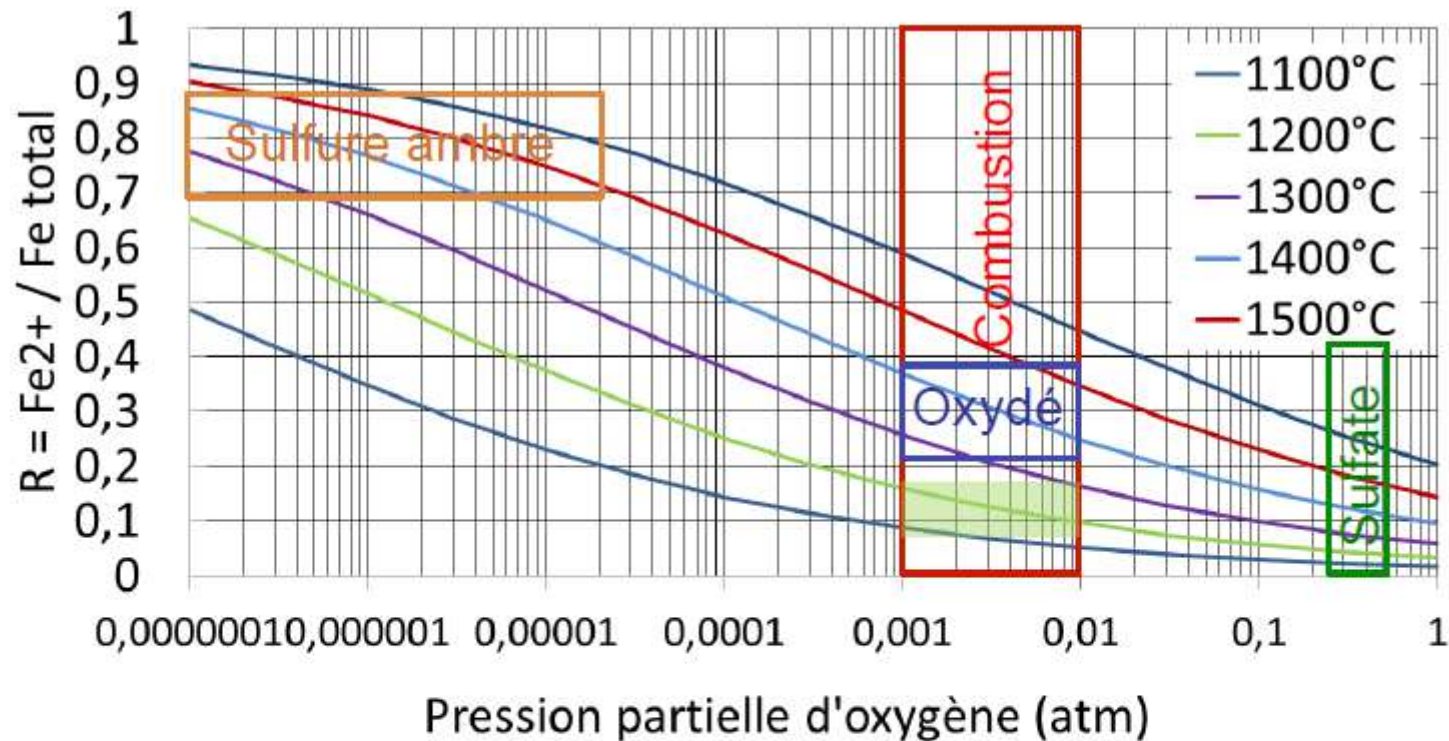
Agenda

- **État rédox : comment le définir ?**
- **Deux couples rédox importants : le fer et le soufre**
 - Le fer, une impureté colorante et gênante, mais utile pour « mesurer » l'état rédox
 - Le soufre utilisé pour le processus d'affinage
- **Relation entre les deux couples Fer / Soufre**
- **Interaction du « verre » chaud avec l'environnement : atmosphère...**
- **Influence de la matrice du verre sur les deux couples Fer et Soufre**



→ Raisonner de manière simple sur les modifications induites dans l'équilibre du verre par un contact avec une P_{O_2} différente.

C'est généralement un processus qui provoque l'apparition de bulles. Pourquoi ??



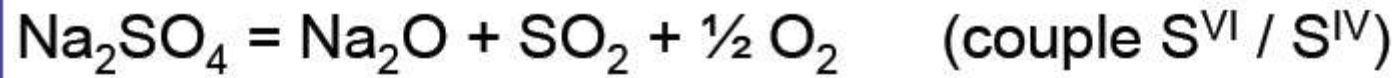
À plus basse température, dans un canal ?
 $R > 0.10$ à 0.15 (1200°C + atmosphère de combustion)
 Oxydation \rightarrow augmentation de la solubilité du sulfate dans le verre.

\rightarrow Aucune réaction n'est donc à attendre à basse température avec les verres oxydés.

« Mais, depuis vingt-cinq ans environ, **on remplace, pour le maclage, l'arsenic par la pomme de terre.** »

« Pour notre part, nous avons su constamment éviter l'emploi de l'arsenic dans la fabrication du verre, en introduisant une pomme de terre crue dans le verre liquide de chaque pot. A cet effet on se sert d'une longue baguette en fer avec manche en bois, ayant au bout supérieur, légèrement recourbé, une petite traverse en fer formant avec la baguette un T. Cette traverse est appointée aux deux extrémités ; à chacune de ces pointes on fixe la moitié d'une pomme de terre. En plongeant ce fer au fond du pot, **il se produit instantanément dans la masse liquide un soulèvement vigoureux.** Cette opération est préférable à un maclage prolongé à la barre de fer, parce qu'on ne risque point de salir le verre par du protoxyde de fer qui pourrait se détacher du fer incandescent. Quoique les pommes de terre carbonisées colorent le verre momentanément en jaune, cette teinte disparaît pendant l'affinage. On ôte les pommes de terre brûlées, on les remplace par de nouvelles, et on répète la même opération sur le pot suivant ; une seule suffit pour un pot. Le maclage est suivi immédiatement de l'affinage. »





$$K_S = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{a(\text{Na}_2\text{SO}_4)} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{K_S} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

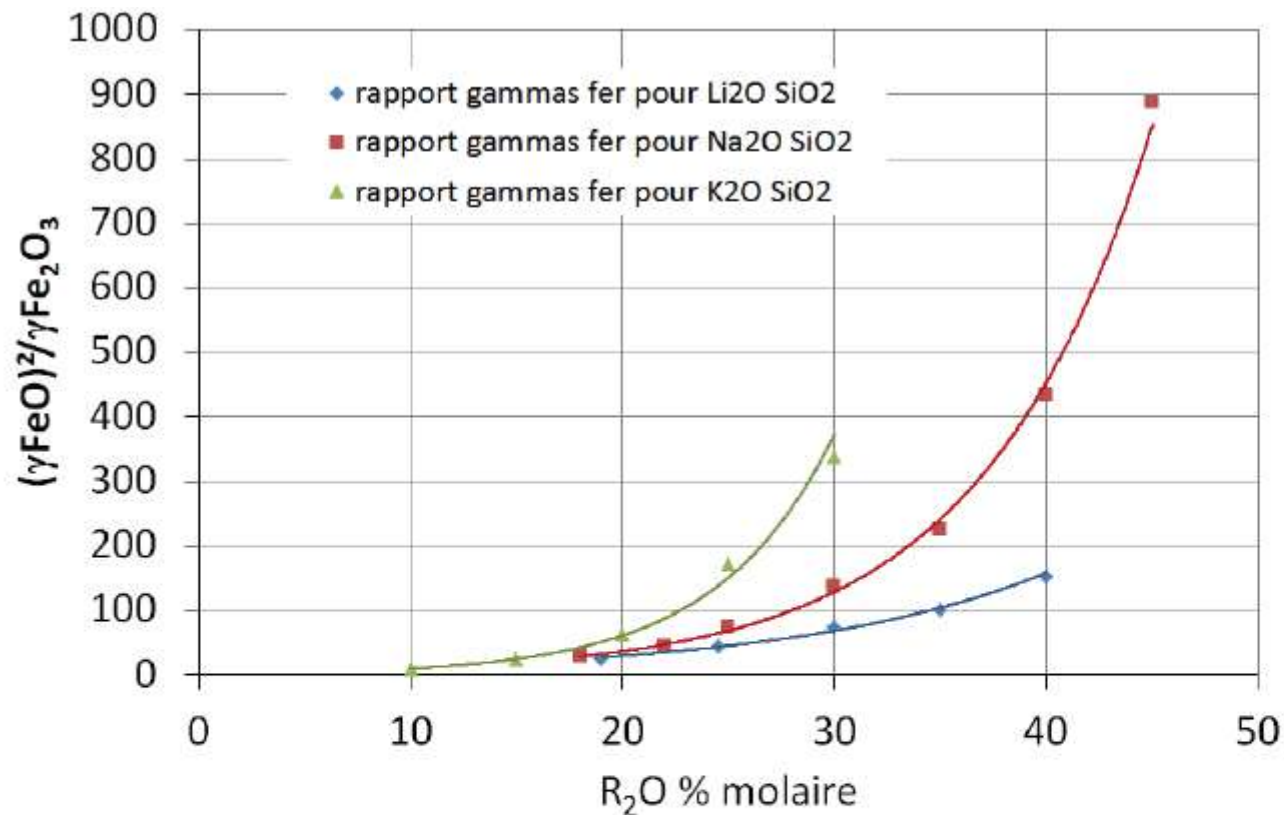


$$K_{\text{Fe}} = \frac{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^2}$$

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^2}{a(\text{FeO})^2} \left(1 - K_{\text{Fe}}^2 \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^4}{a(\text{FeO})^4}\right)$$

Le sulfate n'est pas du tout soluble en l'absence de Na₂O





Comment s'en sortir ???

Quelles sont les solubilités de Fe₂O₃ et FeO dans ces verres à 1400°C ? Dans ces cas leurs activités ($\gamma \times$ concentration) sont égales à 1 ? Autres solutions ?

1. Contexte

Compréhension de la planète Terre, Verres d'Art et de Masse, Couleur

2. Méthodologie: théorie et expériences

Thermodynamique, Spectroscopie, Equilibres, Electrochimie

3. Etude des phénomènes

Verre float, Verres nucléaires, Modélisations multi échelles



**Istituto Nazionale di
Geofisica e Vulcanologia**

***Redox in melts and glasses...
an introduction ?***

Roberto Moretti

Seconda Università di Napoli

Dip. Ingegneria Civile

Via Roma 29 - 81031 Aversa (I)

INGV - Osservatorio Vesuviano

Via Diocleziano 328 - 80124 Napoli (I)

The questions...

- How do we write chemical reactions for silicate melts to account for *COMPOSITIONAL* dependences?
- Which 'syntax' do we use?
- Is the chemical syntax for describing chemical exchanges directly available from structural studies?
Or is just an (useful) approximation of some major features?



(Polymerization Vs. Connectivity)



O²⁻ ? Virtual or real ?

Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 170–180



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

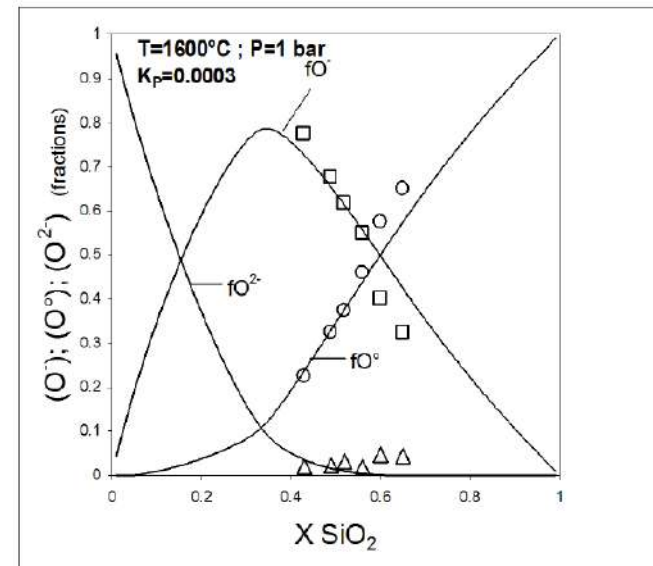
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol



Bridging, non-bridging and free (O²⁻) oxygen in Na₂O-SiO₂ glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study

H.W. Nesbitt^{a,*}, G.M. Bancroft^b, G.S. Henderson^c, R. Ho^a, K.N. Dalby^a, Y. Huang^b, Z. Yan^b

As has been proposed for CaSiO₃ glass and for sodic and potassic glasses containing La, we suggest that O²⁻ is present in sodic glasses at small concentrations. The O²⁻ content correlates with increased soda content and may be associated with, and instrumental in development of, three dimensional percolation channels in the glasses

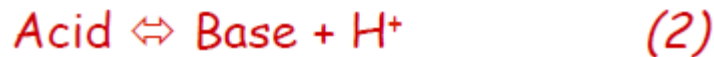


Calculated from data in Park and Rhee (2001)

In (essentially aprotic) silicate melts acid-base properties are expressed in terms of Lux-Flood formalism:



“Reaction” 1 recalls the Bronsted-Lowry formalism for aqueous solutions:



In a chemically complex melt or glass the ability to transfer fractional electronic charges from the ligands to the central cation depends in a complex fashion on the melt or glass structure, which affects the polarization state of the ligand itself. Nevertheless, the mean polarization state of the various ligands (mainly oxide ions O^- and O^{2-} in natural silicate melts) and their ability to transfer fractional electronic charges to the central cation are conveniently represented by the “optical basicity” of the medium, i.e. ratio h/h^* , where h is Jørgensen's (1962) function of the ligand in the polarization state of interest, and h^* is the same function relative to the ligand in an unpolarized state (mainly free O^{2-} ions in an oxidic medium; Duffy and Ingram, 1971):

$$\Lambda = \frac{h}{h^*} = \frac{1 - \beta}{1 - \beta^*} = \frac{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{glass}}}{\nu_{\text{free}} - \nu^*}$$

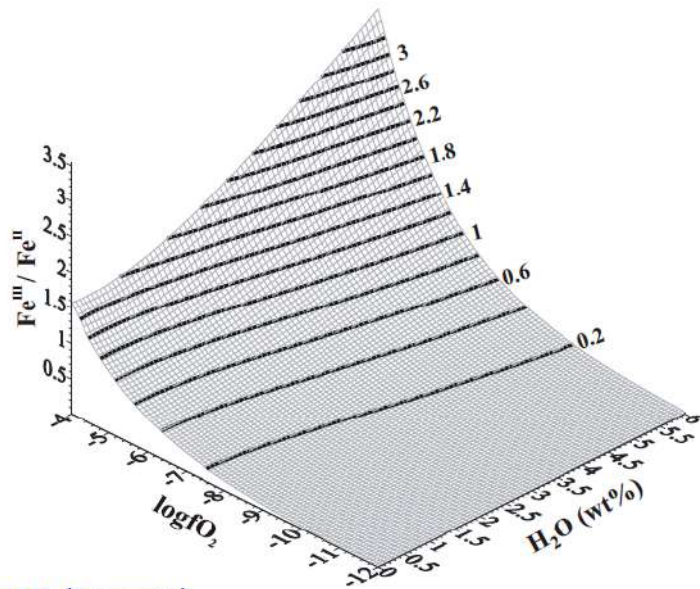
with $\nu_{\text{free}} = {}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ absorption band of the free p-block cation;

$\nu_{\text{glass}} = {}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ absorption band measured in the glass;

$\nu^* = {}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ absorption band in a free O^{2-} medium.

About the effect of water on the iron oxidation state of melts...

Redox models simply relating $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ to $f\text{O}_2$ are not applicable !



Moretti (in prep.)

Remember, it is the following connection:

acid-base properties => *polymerization*

polymerization => *redox state*

redox state => *solubilities*

solubilities => *acid-base properties*, **and so on...**

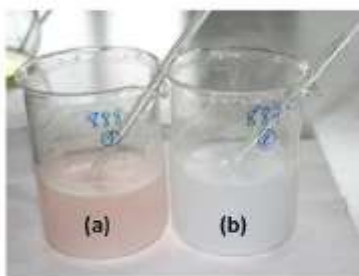
Détermination du Rédox XANES, Raman

Dominique de Ligny

Institut Lumière Matière
Equipe Soprano
Université Lyon 1 Claude Bernard
Dominique.de-ligny@univ-lyon1.fr

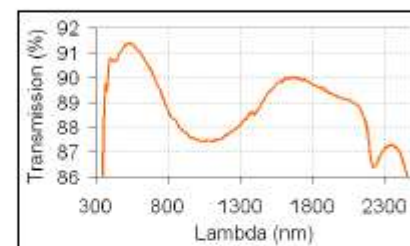
1. Méthodes classiques

Chimie par voie humide



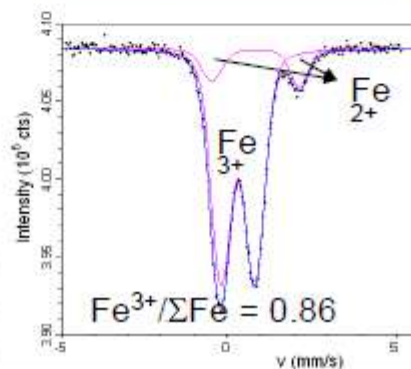
Wet chemistry FeO content,
sensitivity limit ≈ 10 ppm
Precision $\Delta = \pm 5$ ppm

Spectrométrie optique



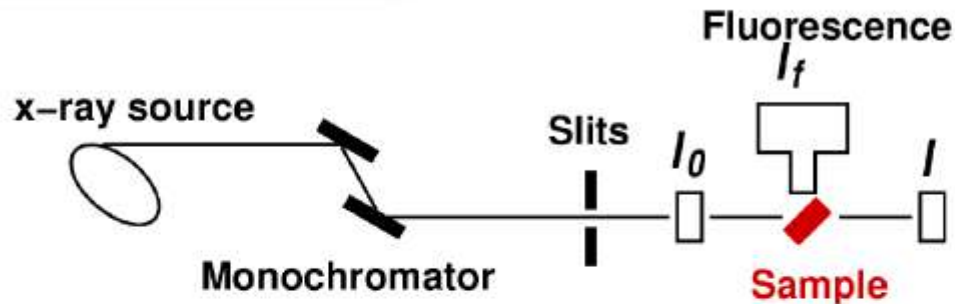
Difficulté d'attribution des bandes

Mössbauer



Limitations:

- à température ambiante
- gros échantillons
- pas de résolution spatiale
- préparation difficile



Transmission: l'absorption est déterminée directement par la mesure du rayonnement transmit à travers l'échantillon

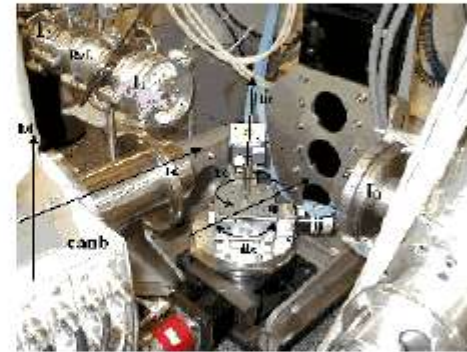
$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = -\ln(I / I_0)$$

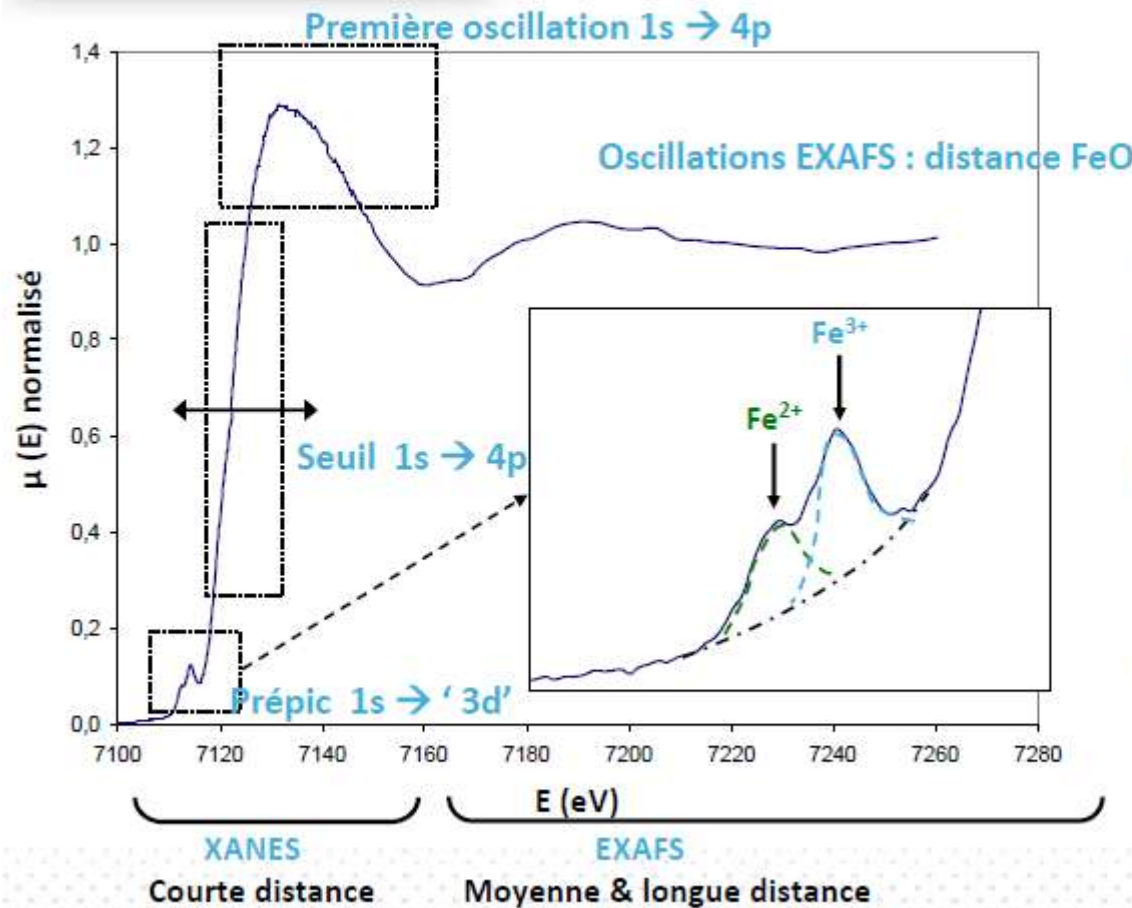
Fluorescence: Le comblement de la lacune est détecté, typiquement en mesurant la fluorescence des rayons X.

$$\mu(E) \propto I_f / I_0$$

Matt Newville 2004



3. Seuil K du fer



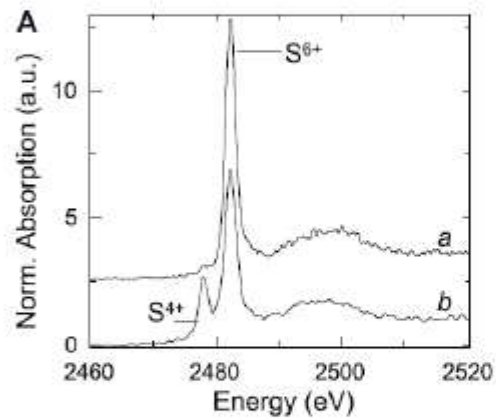
Evaluation du rédox

- Déplacement du seuil
- Courbure de la 1^{ère} oscillation
- Déconvolution du prépic

$$R = \frac{A_{Fe^{2+}}}{A_{Fe^{2+}} + A_{Fe^{3+}}}$$

Callas et Petiau
(1983)

Soufre



Métrich et al. 2009

Antimoine

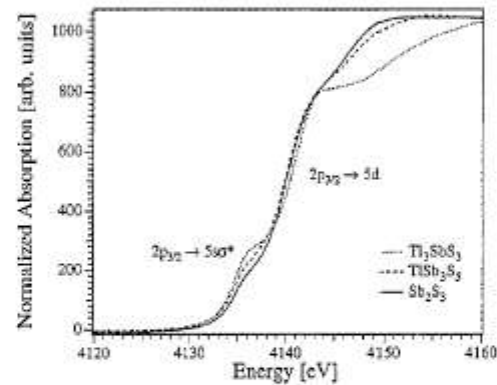
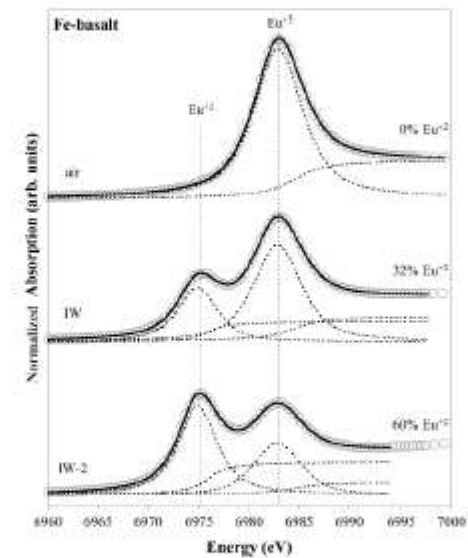


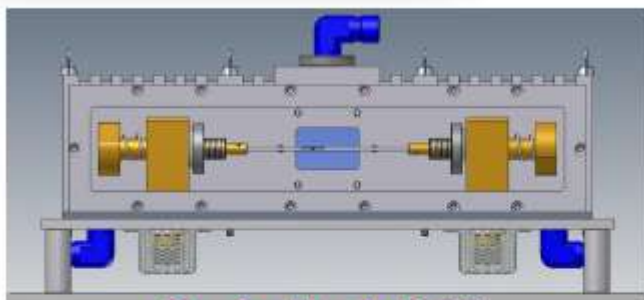
Fig. 7. Antimony L_{II} absorption edges of the crystalline compounds, Sb_2S_3 , $TiSb_2S_5$ and Ti_3SbS_3 .

Durand et al. 1996

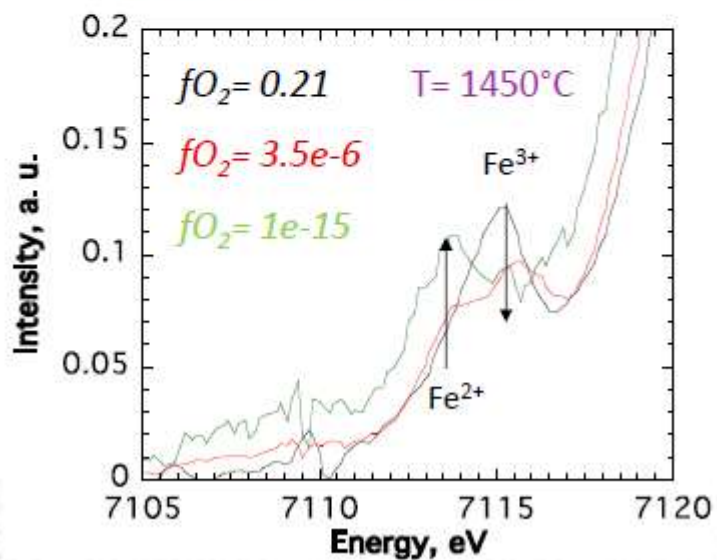
Europium



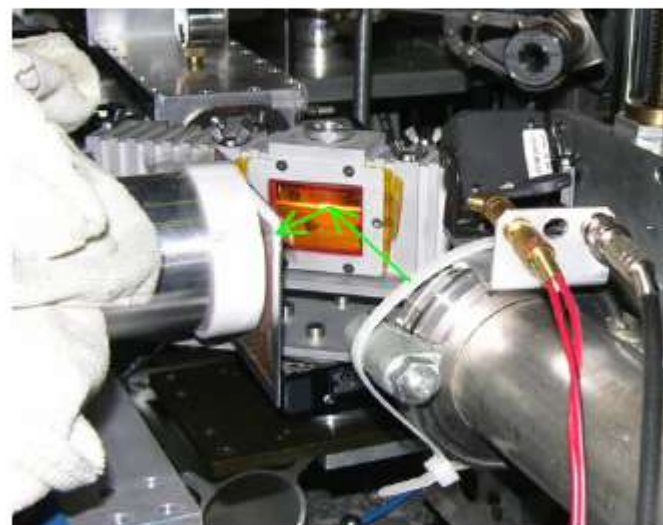
Cicconi et al. 2012



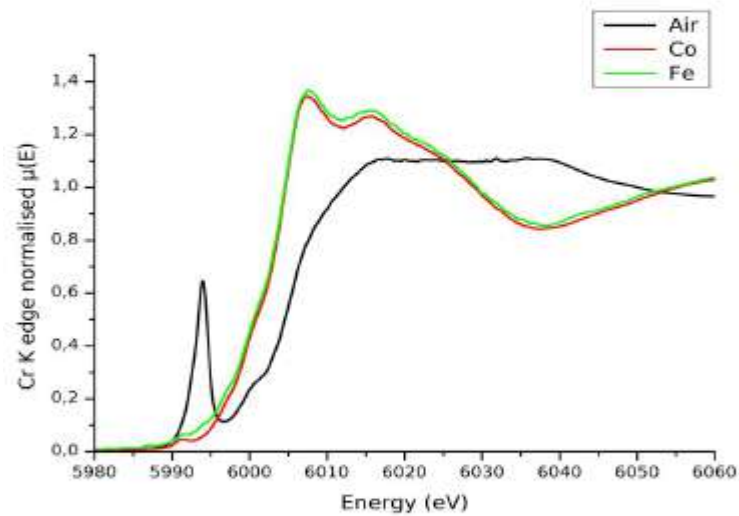
O_2 , Ar, N_2 , $ArH_2 5\%$,.....



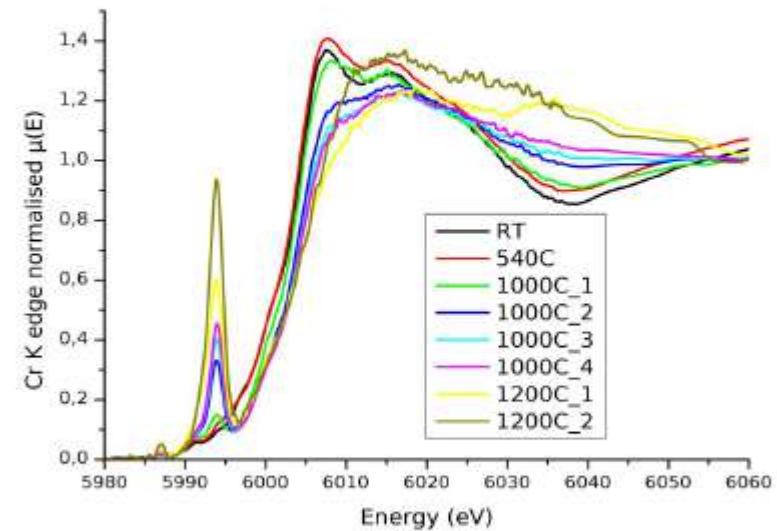
Nouveau système développé entre IPGP-CNRS-SGR-Lyon1 et déjà utilisé à XAFS1-LNLS, DUBBLE-ESRF, ODE-SOLEIL



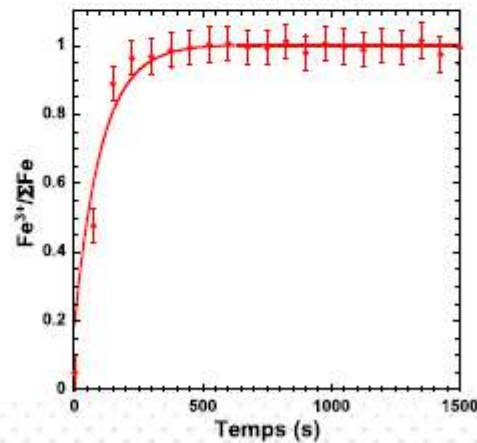
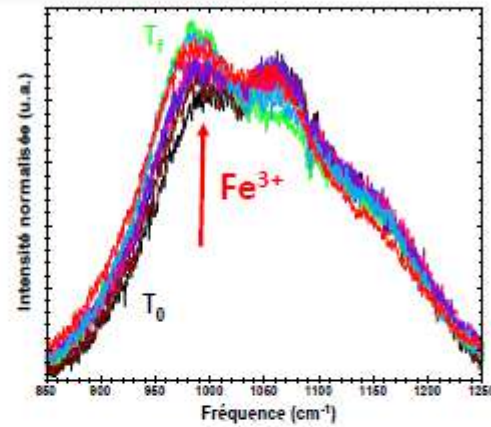
NS2.5 ex-situ



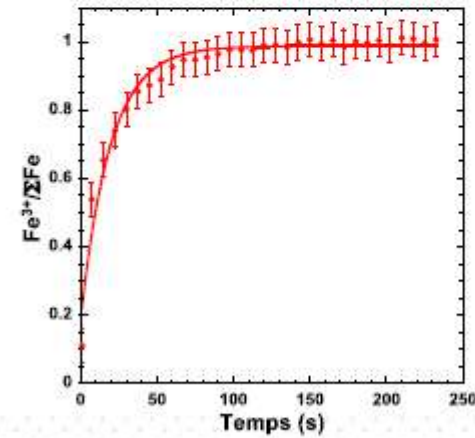
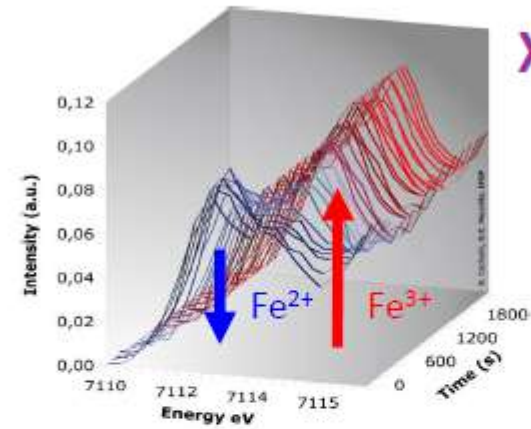
NS2.5 in-situ



Raman



XANES



Cochain (2009)



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Surface & Interface : Réactivité Chimique des
Matériaux



C. Petitjean



Le rédox : du liquide aux verres et jusqu' aux cristaux – 21 & 22 mars 2013

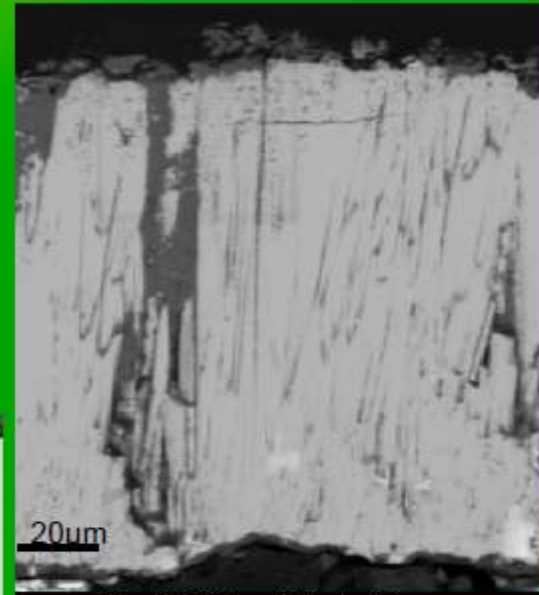
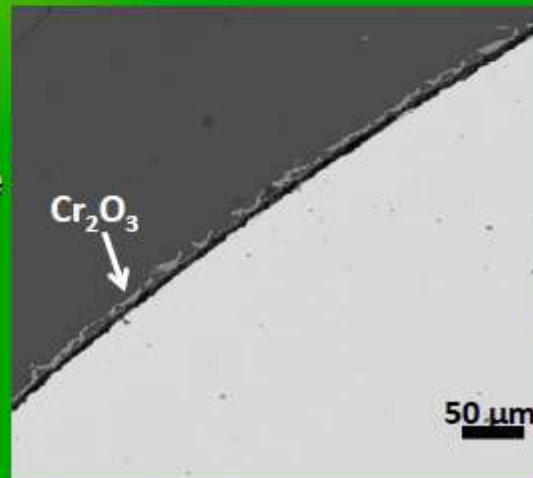
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Importance de la solubilité

- Contrôle de la précipitation
- Affinage
- Corrosion

→ céramiques

Ni-30Cr
dans un
verre
sodocalcique



Dissolution
des BT dans
le CMAS

→ Métaux ou alliages passivables

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental

Synthèse des verres :
 $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-y\text{CaO}-x\text{SiO}_2$,
 $\text{Na}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$

Basicité du milieu

Basicité optique Λ – modèle proposé par *Duffy & Ingram* :

$$\Lambda_{\text{verre}} = \sum x_i \times \Lambda_i$$

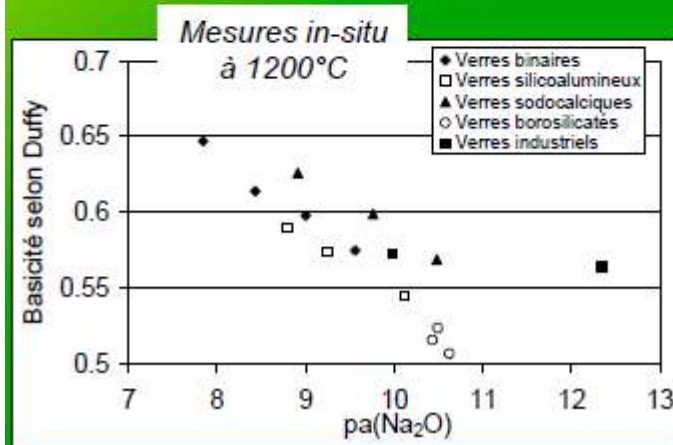
x_i : la fraction molaire équivalente de l'oxyde i
 Λ_i : la basicité optique de l'oxyde i

$$\Lambda_{\text{SiO}_2} = 0,48$$

$$\Lambda_{\text{Na}_2\text{O}} = 1,15$$

$$\Lambda_{\text{CaO}} = 1$$

$$\Lambda_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,42$$



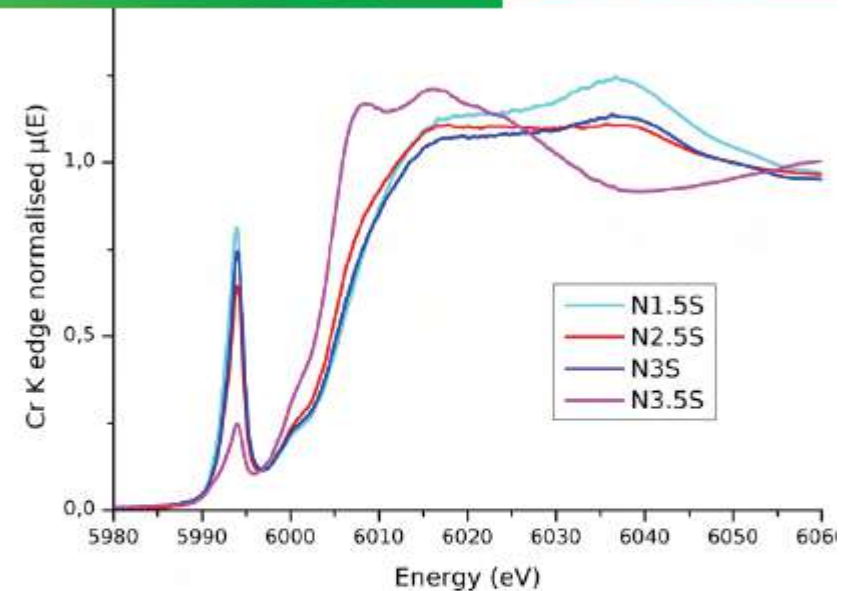
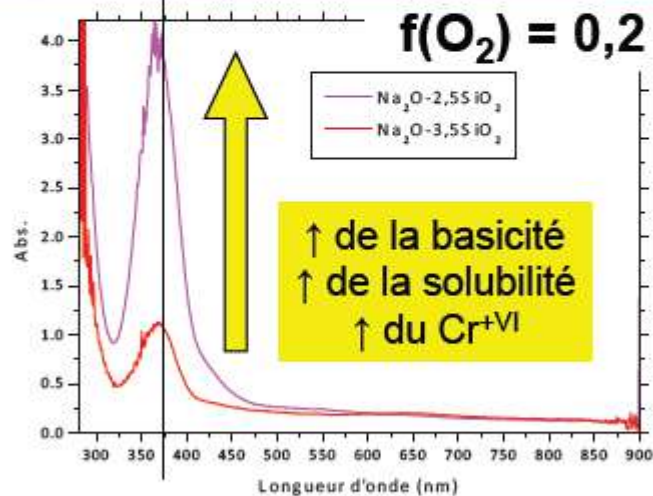
→ Corrélation relativement bonne entre le modèle et les mesures in-situ par électrochimie

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres sodiques : basicité

→ Spéciation du Cr

Cr^{VI} **Cr^{III} (ions d³)**



sous forte $f(\text{O}_2)$: condition oxydante

Confirmation par XANES

Bande de transfert de charge à l'intérieur du complexe chromate

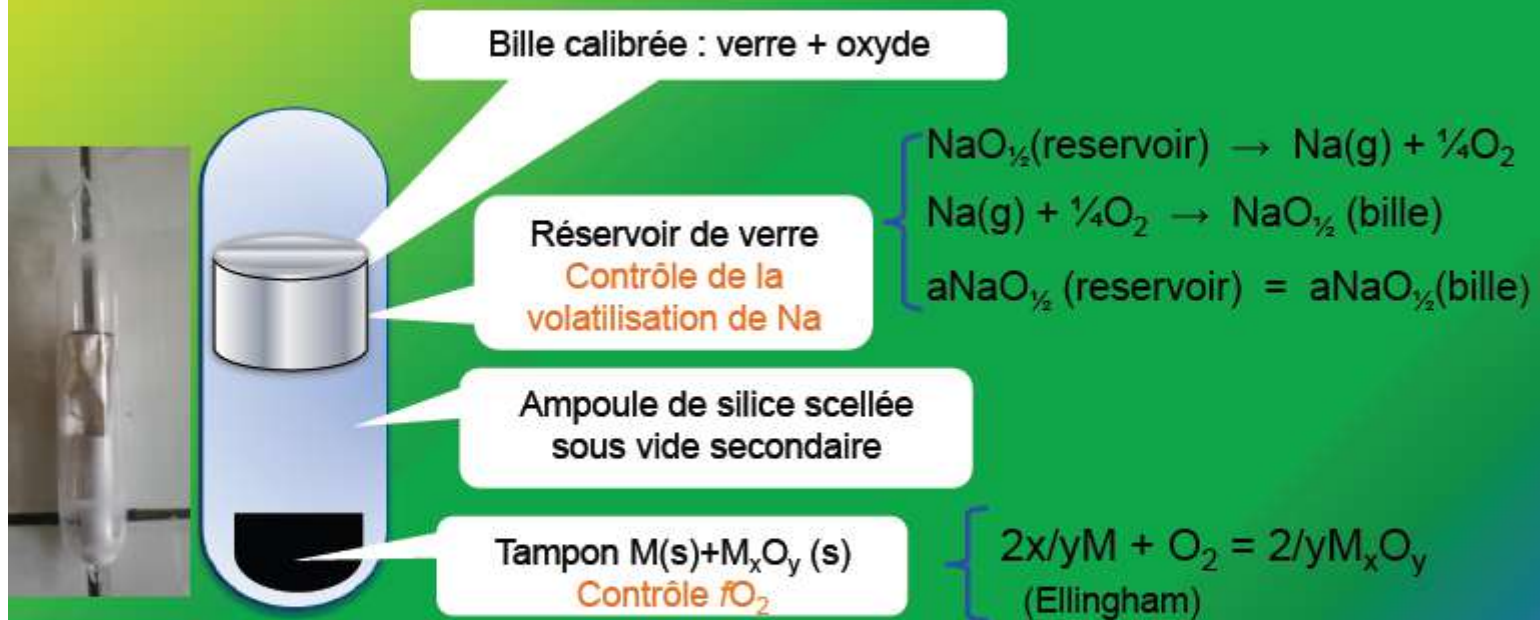
→ Forme oxydée stabilisée en milieu basique

→ Influence couplée de la basicité et de la fugacité

Le rédox : du liquide aux verres et jusqu' aux cristaux – 21 & 22 mars 2013

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental : le réacteur

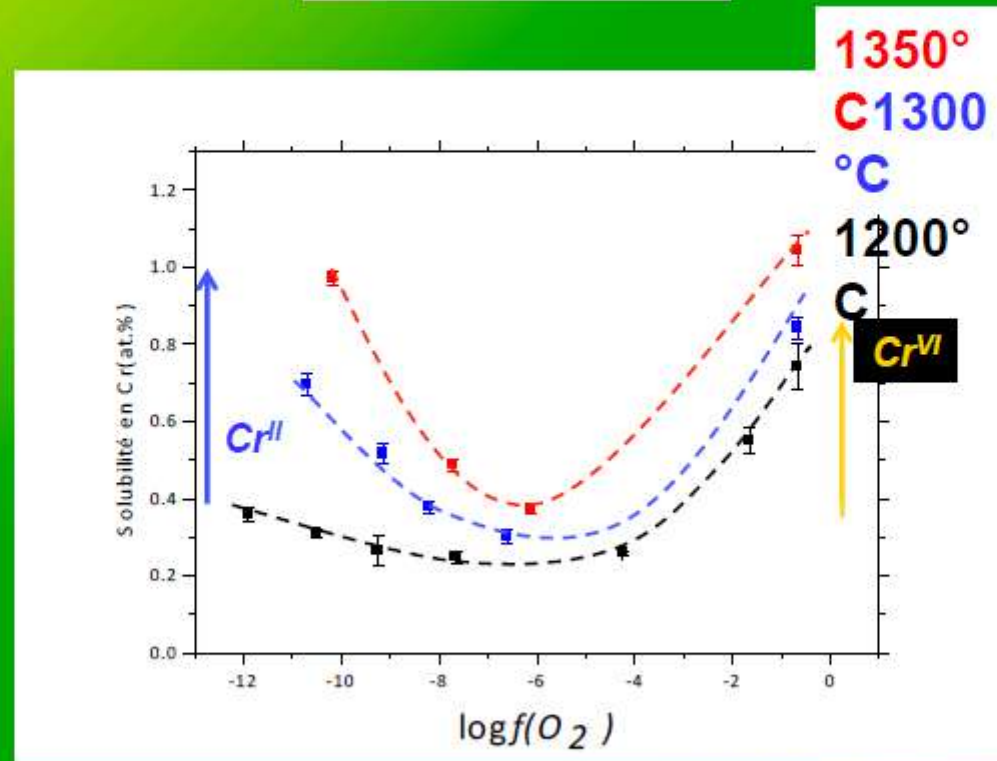


Température & Fugacité en oxygène

$$1100^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C} \ \& \ 10^{-12} < f(O_2) < 0,2$$

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres ternaires : fugacité & température



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Conclusions

- Solubilité de céramiques à cations multivalents : fonction de la basicité, de la température et de la fugacité en oxygène
- L'élément chrome :
 - ✓ Spéciation du chrome dans les verres NxS et $NCxS$
 - ✓ État oxydé stabilisé dans les milieux basiques
 - ✓ État réduit stabilisé dans les milieux acides
 - ✓ Déplacement de l'équilibre de dissolution de Cr_2O_3 en fonction de $f(O_2)$, le modèle confirme le couple O_2/O^{2-} et permet de déterminer les rapports rédox
- L'élément étain :
 - ✓ Dissolution de SnO_2 activée thermiquement selon une loi d'Arrhenius
 - ✓ Diminution de la solubilité de SnO_2 avec BO : réduction de Sn^{IV}



**Le RédOx : du liquide aux verres
et jusqu'au cristaux.**

RedOx et corrosion des alliages

C. Rapin

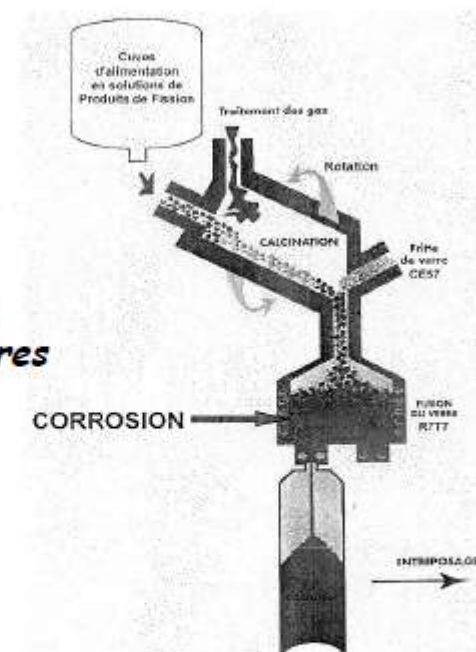
Nancy 22 mars 2013

Institut Jean Lamour UMR 7198 Equipe 206 - CP25

⇒ Historique : Utilisation de matériaux métalliques pour l'élaboration et la mise en oeuvre de matériaux à base de SiO_2



Vitrification des déchets nucléaires

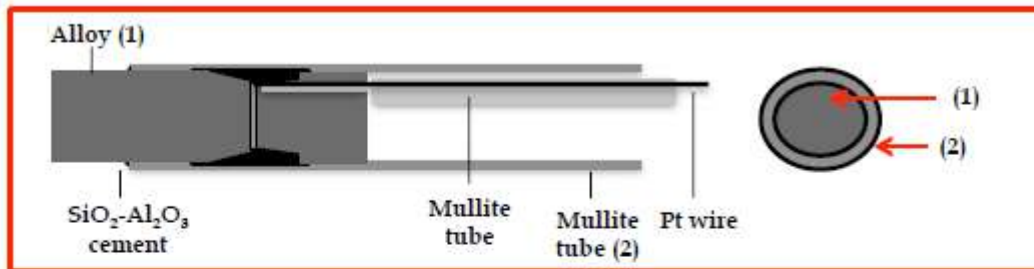


⇒ Problèmes de Corrosion => Liés aux paramètres

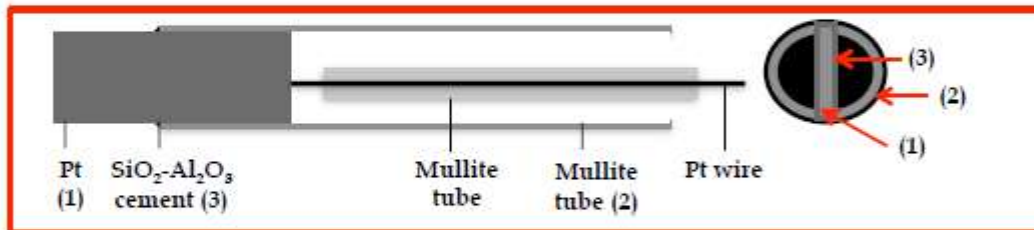
- ❖ Rédox du verre fondu, atmosphère
- ❖ Basicité du verre (composition)
- ❖ Température
- ☒ Composition de l'alliage
- ☒ μ structure, taille de grains, carbure
- ☒ Etat de surface



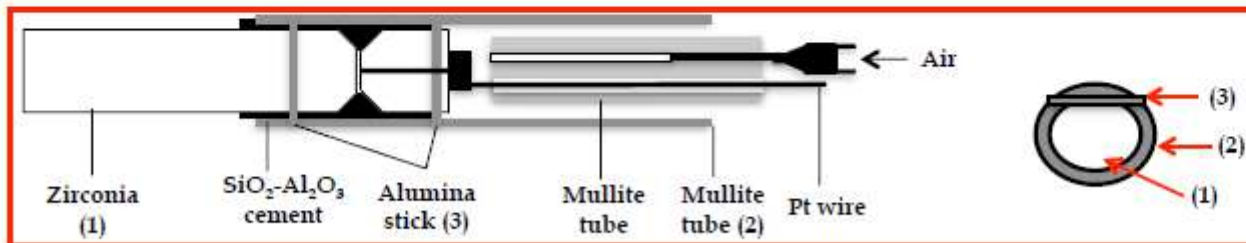
Constitution des électrodes:



Working electrode



Counter electrode



Yttria Stabilized Zirconia reference electrode (YSZ)

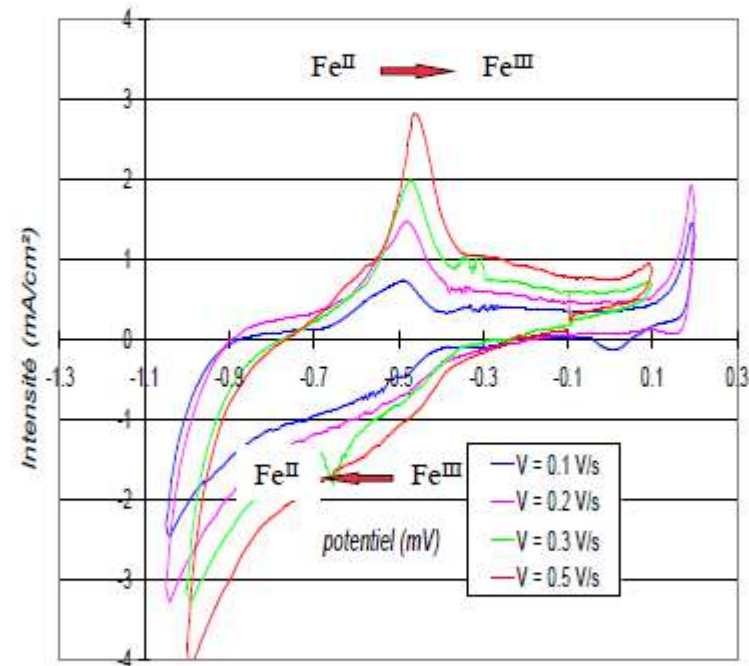
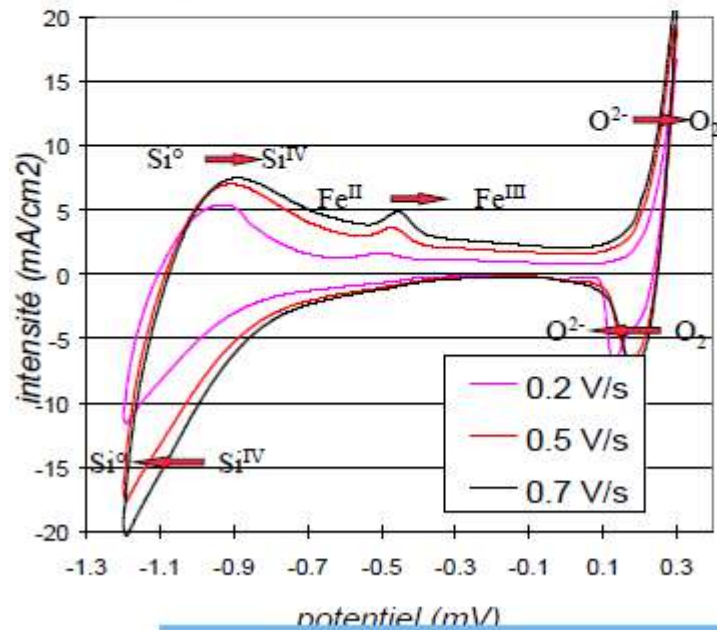


ETUDE DE QUELQUES SYSTEMES Red/Ox PRESENTS DANS LES VERRES

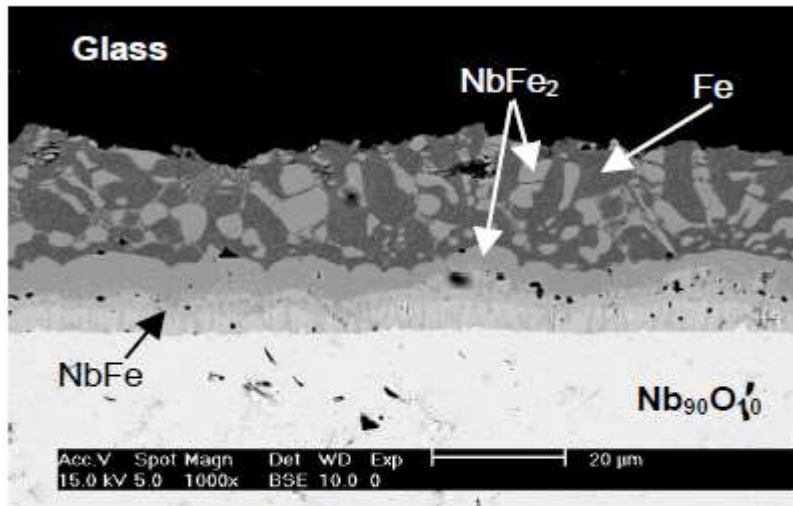
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

Tracé des cycles $i = f(E)$ en imposant des rampes de potentiels à des vitesses variables.

Mise en évidence des limites en potentiels imposées par le solvant ainsi que les espèces électrochimiquement actives



Ex 2- Nb dans un verre contenant 3% d'oxyde de fer

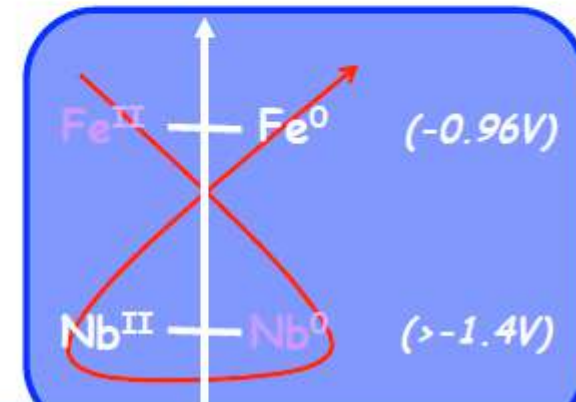


⇒ T=1400°C, t=2hrs

Les couples redox impliqués sont

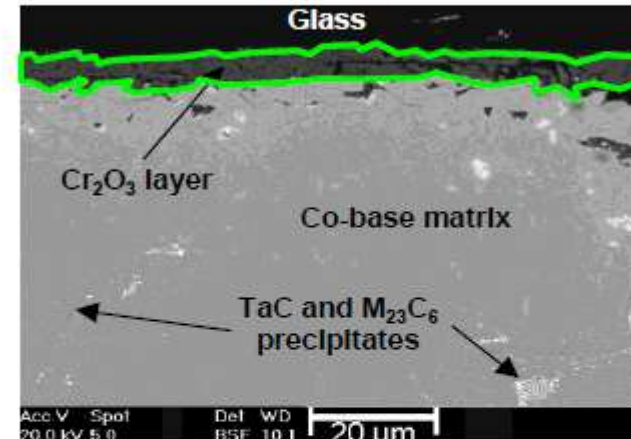
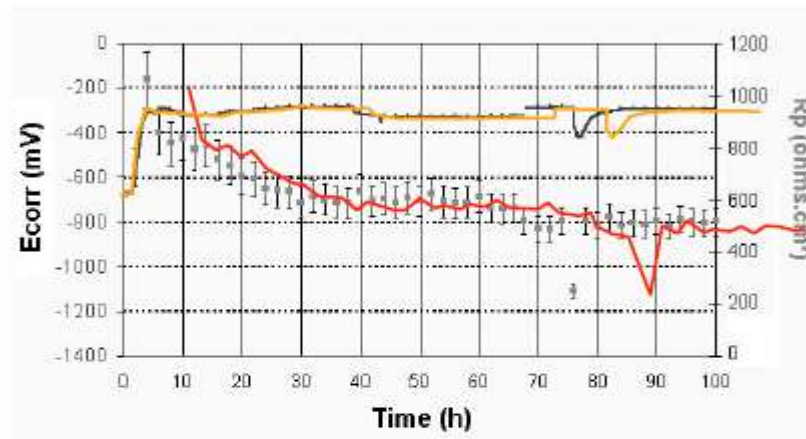
$\text{Nb}^{\text{II}}/\text{Nb}^0$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$

- ⇒ Appauvrissement du verre en fer
- ⇒ Formation de couches complexes
- ⇒ Oxydation du substrat en NbO_x



Stabilité de l'état passif

Développement de superalliages résistants à la corrosion par le verre à 1050°C



- ✪ R_p de 500 à 800 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_{corr} = -0.85\text{V}$
- ✪ Formation d'une couche continue de Cr_2O_3
- ✪ Stabilité de l'état passif pendant plus de 100 heures



Conclusions

Corrélation : méthodes électrochimiques/techniques de caractérisation

Détermination d'une échelle de potentiels redox permettant la prévision thermodynamique des réactions de corrosion.

Méthodes électrochimiques : estimation des cinétiques de corrosion

- R_p est un bon indicateur de la corrosion
- chromium seul métal passivable

Etude de la corrosion des superalliages

- Actifs à l'immersion mais passivables
- Passivation atteinte par des traitements d'oxydation préalable à l'air ou par polarisation anodique
- Stabilisation de l'état passif grâce au pouvoir oxydant du milieu
- Passivation due à une couche d'oxyde de chrome dont la résistance est limitée en potentiel



Comprendre les mécanismes de corrosion des alliages dans le verre de confinement des déchets ultimes et faire un choix matériaux
→ meilleure résistance des superalliages en milieu oxydant

Éviter les milieux réducteurs dans le cas de métaux précieux (Pt)
→ corrosion catastrophique suite à la réduction d'espèces formant des eutectiques à bas points de fusion

Éviter les couplages galvaniques entre les métaux précieux (Pt) et les superalliages
→ le couplage entraîne le potentiel du Pt vers les milieux cathodiques conduisant à la réduction d'espèces formant des eutectiques à bas points de fusion



1. Contexte

Compréhension de la planète Terre, Verres d'Art et de Masse, Couleur

2. Méthodologie théorique et expérimentale

Thermodynamique, Spectroscopie, Equilibres, Electrochimie

3. Etude des phénomènes

Verre float, Verres nucléaires, Modélisations multi échelles

Rédox et surface du verre

Anne-Marie Flank¹, Pierre Lagarde¹, Jacques Jupille², Hervé Montigaut³,

¹Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, BP 48 91192 Gif/Yvette cedex

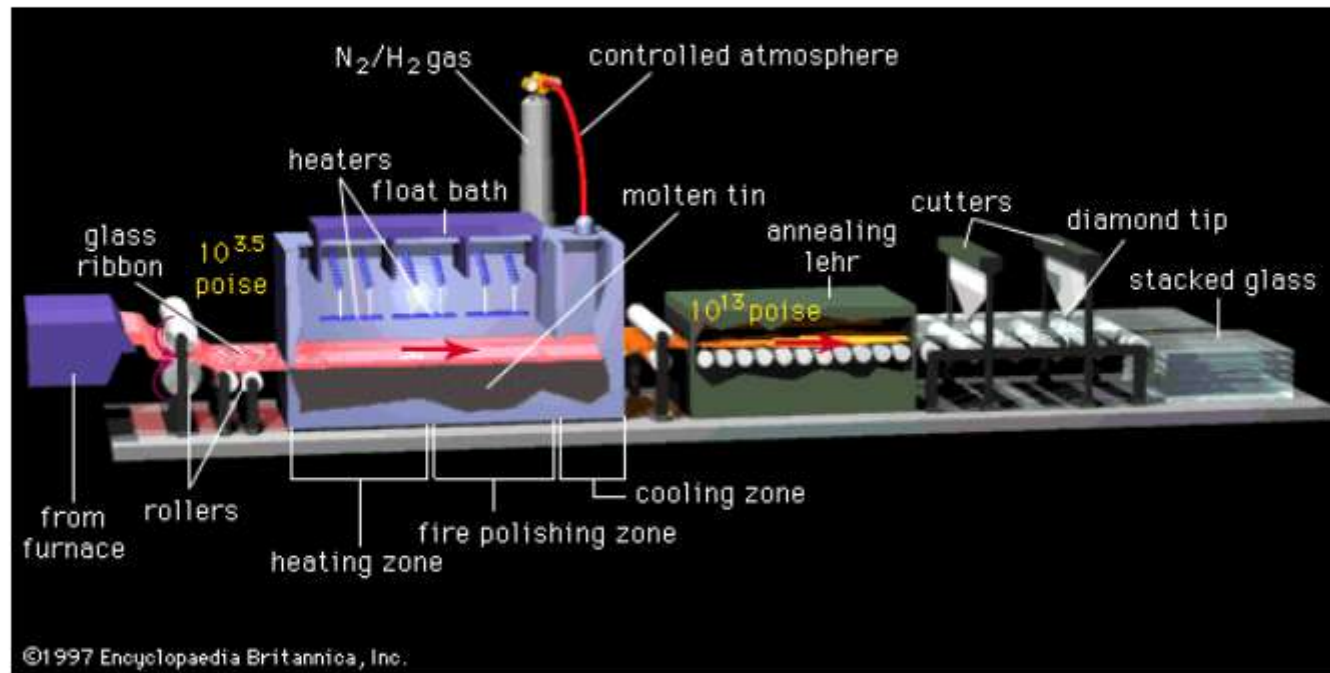
²Institut des Nanosciences de Paris, CNRS and UPMC, Campus Jussieu, F75005 Paris, France

³Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, BP 135 93303 Aubervilliers Cedex

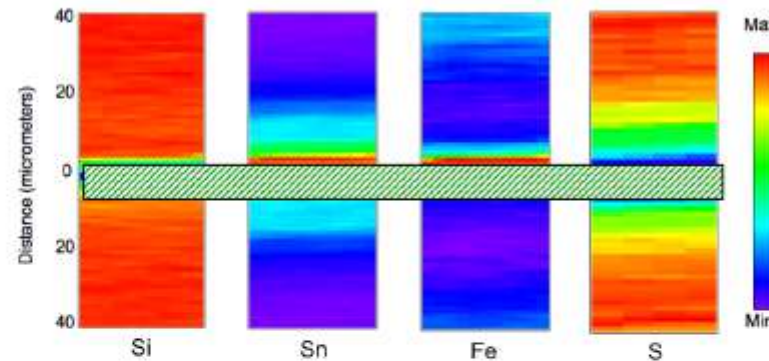
Le Rédox, 21-22 mars 2013, Nancy



Float process



Concentration profile at the surface of float glass



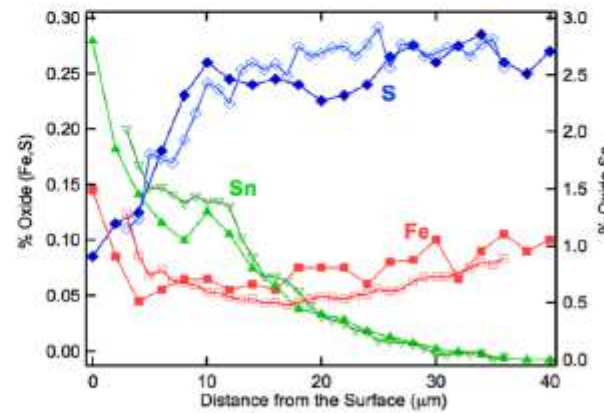
10 mm thick
float glass

Sn L edge
at 3990 eV to
avoid calcium

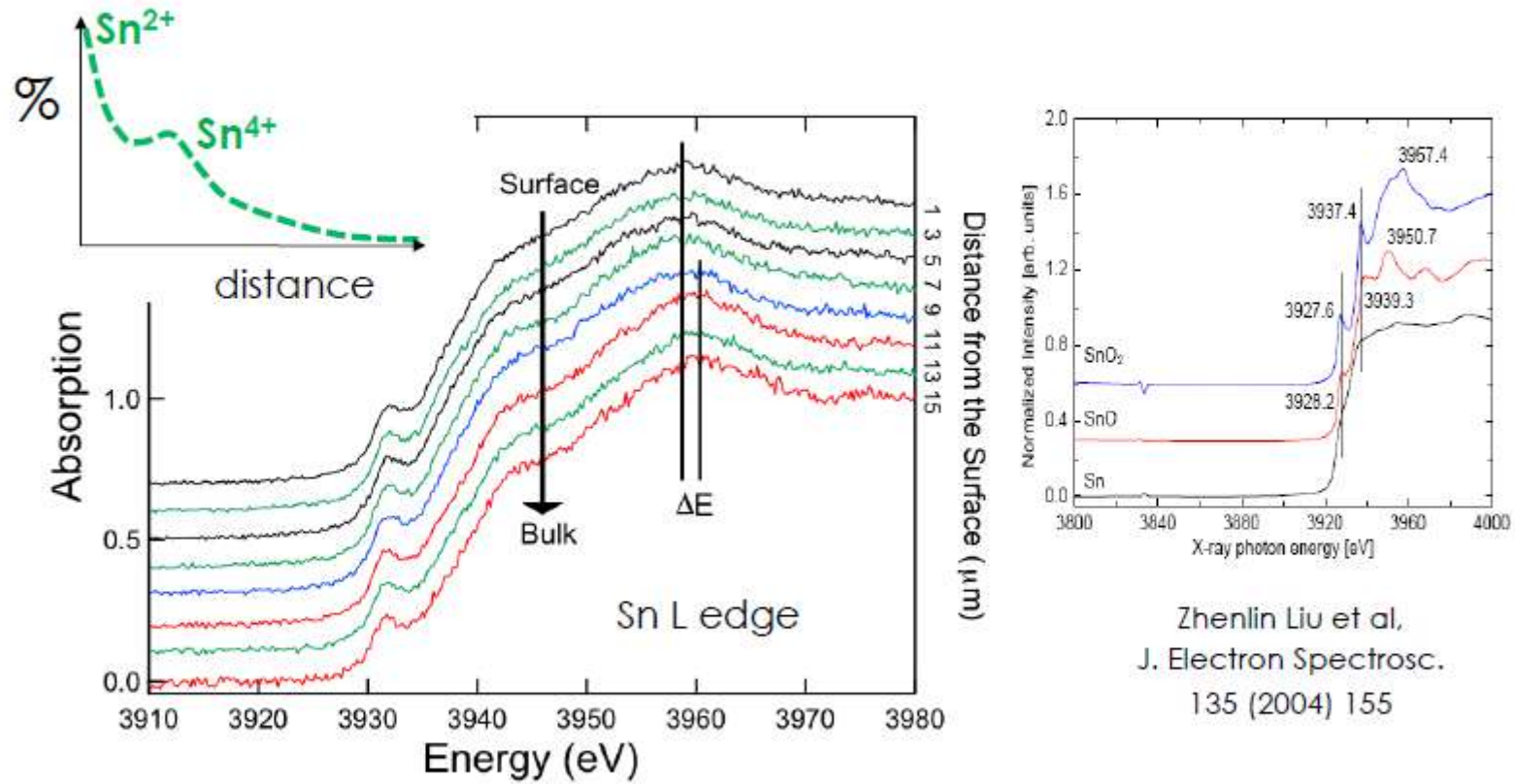
Fe K edge
at 7130 eV

S K edge
at 2500 eV

Lagarde et al.
J. Non-Cryst. Solids
357 (2011) 3200

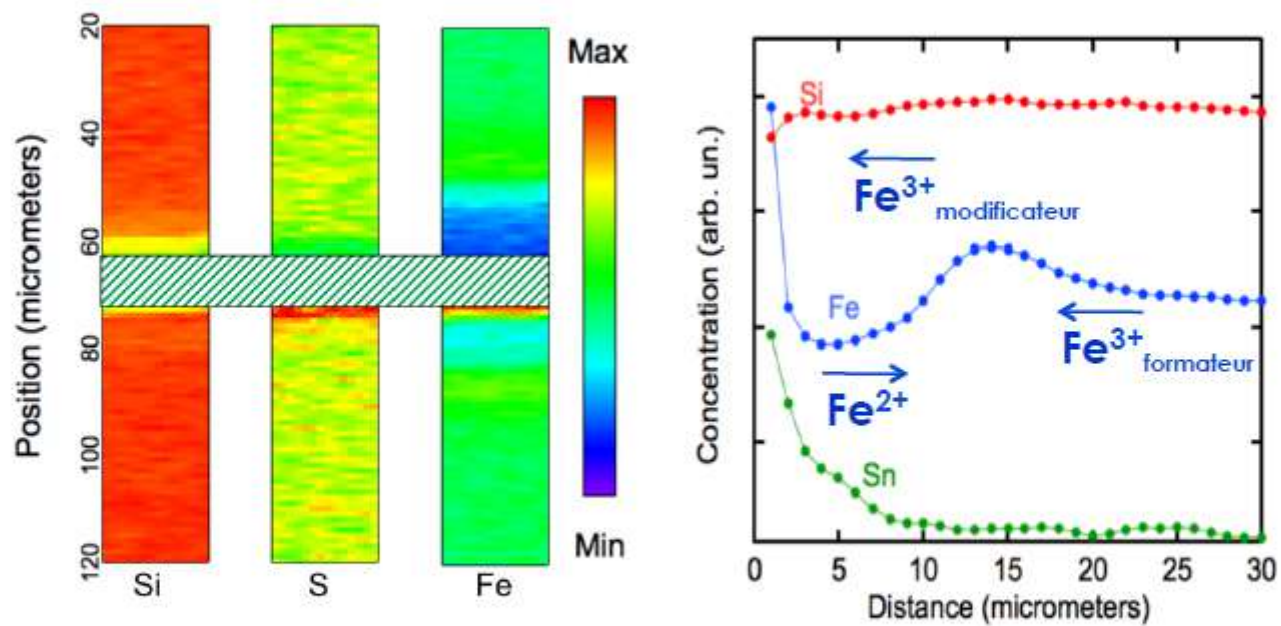


Stannous and stannic ions



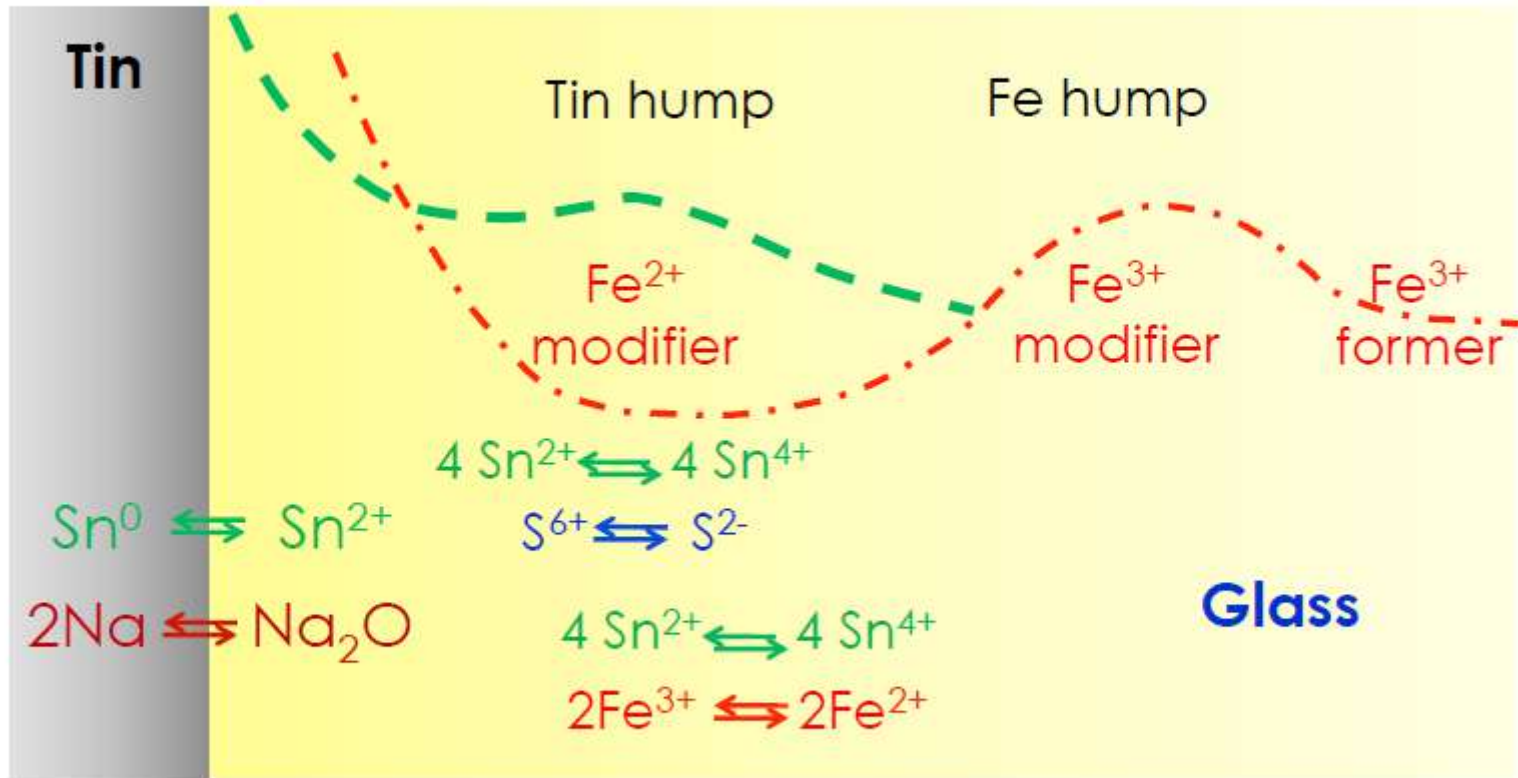
Zhenlin Liu et al,
 J. Electron Spectrosc.
 135 (2004) 155

Iron hump



3 mm thick
float glass

A chemical echo of the tin hump



Équilibre Rédox des espèces multivalentes dans les verres nucléaires

O. Pinet

Département de **T**raitement et de **C**onditionnement des **D**échets
Service d' **E**tude du **C**omportement des **M**atériaux de conditionnement
Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement

Éléments chimiques dans les solution de PF actuellement vitrifiées

adjuvants de vitrification $\approx 6,6$ g/L

Al

Produits de Fission ≈ 51 g/L

Se	Rb	Sb	Sr
Te	Y	Cs	Zr
Ba	Nb	La	Mo
Ce	Tc	Pr	Ru
Rh	Pd	Nd	Pm
Sm	Eu	Gd	Ag
Cd	Sn	Tb	Dy

effluents basiques ≈ 19 g/L

Na

actinides $\approx 1,5$ g/L

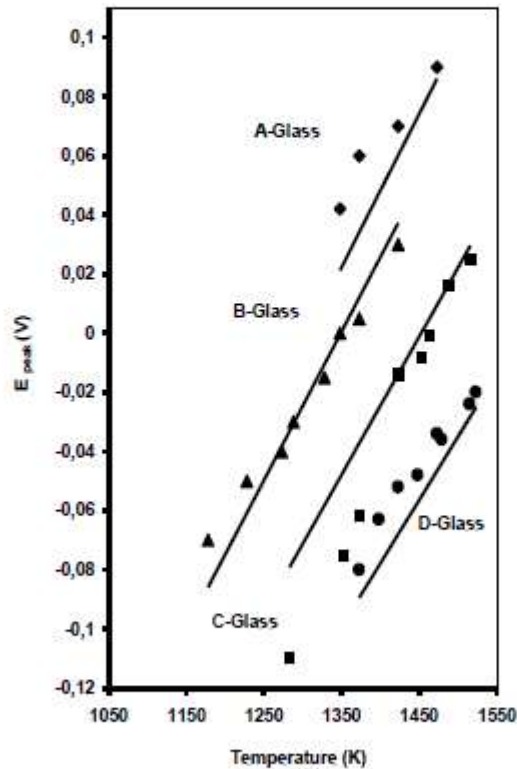
U Np Pu Am Cm

produits de corrosion et de dégradation $\approx 27,3$ g/L

Fe Cr Ni P

Fines de cisailage $\approx 1,4$ g/L

Zr



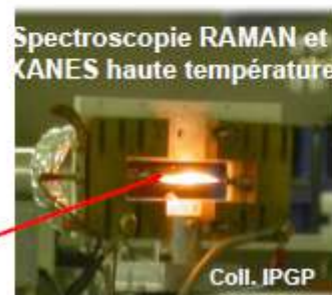
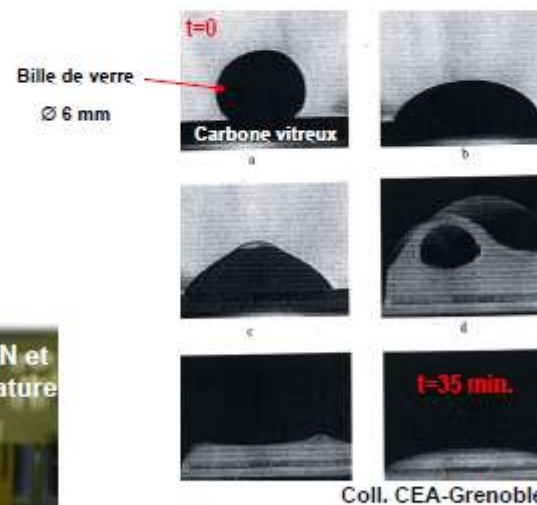
Modèle obtenu par l'étude électrochimique :

$$\log \left[\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right] = 4.319 - \frac{3328}{T} - 3.631 \cdot \Delta - 0.25 \log f_{O_2}$$

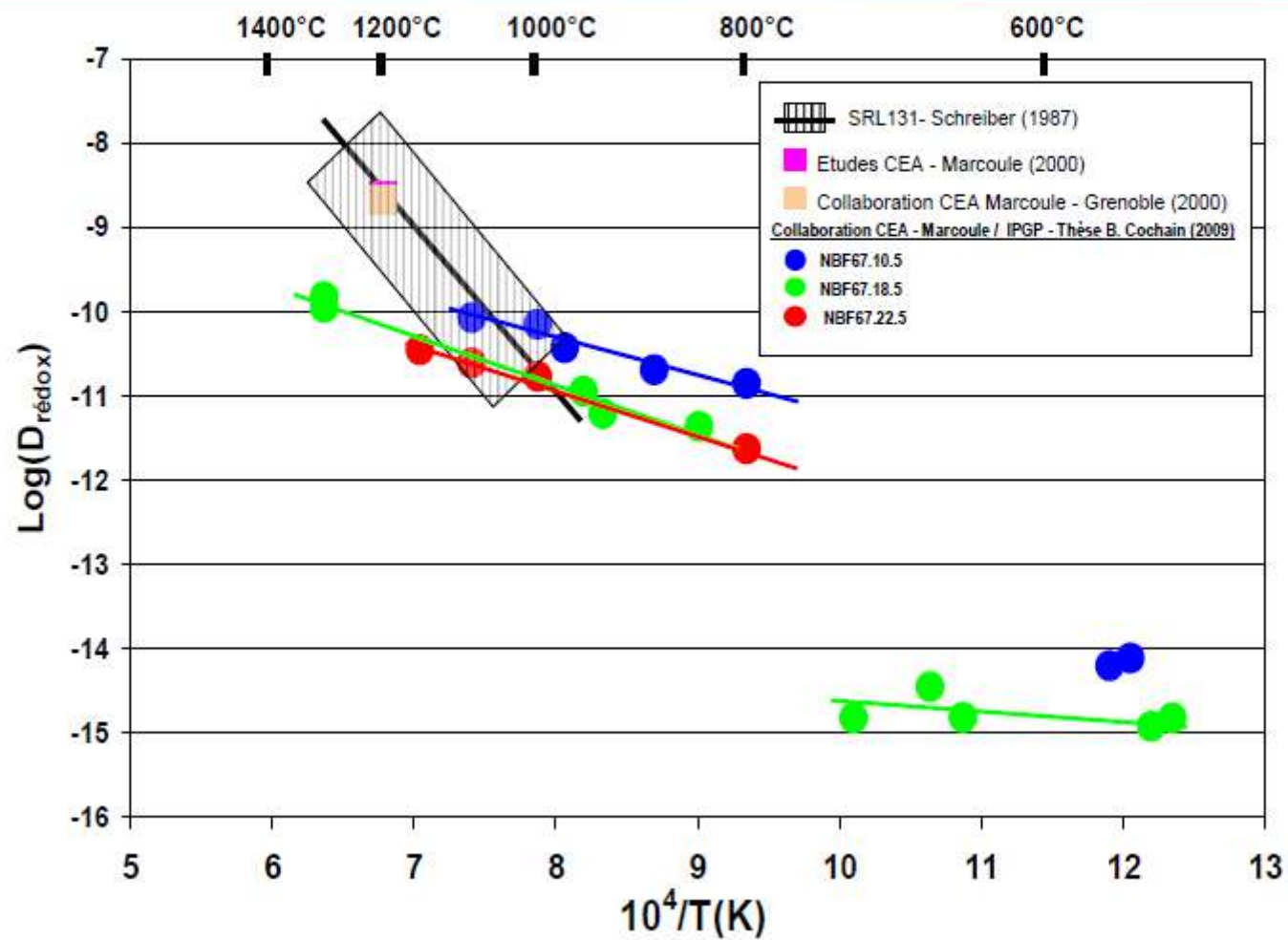
Modèle de Schreiber	$\log \left(\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right) = -0.5 - 0.25 \log f_{O_2}$	$\log \left(\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right) = -0.1 - 0.25 \log f_{O_2}$
Température (K)	1358	1423
Δ	0,62	0,56
f_{O_2}	0,21 atm.	
$\frac{Ce^{3+}}{Ce_{(total)}}$ prévu	modèle de Schreiber	32 %
	notre modèle	37 %
		54 %
		56 %

$$E_{\text{épaisseur de verre fondu équilibré}} = \sqrt{2 \cdot D_{\text{rédox}} \cdot t_{\text{équilibre}}}$$

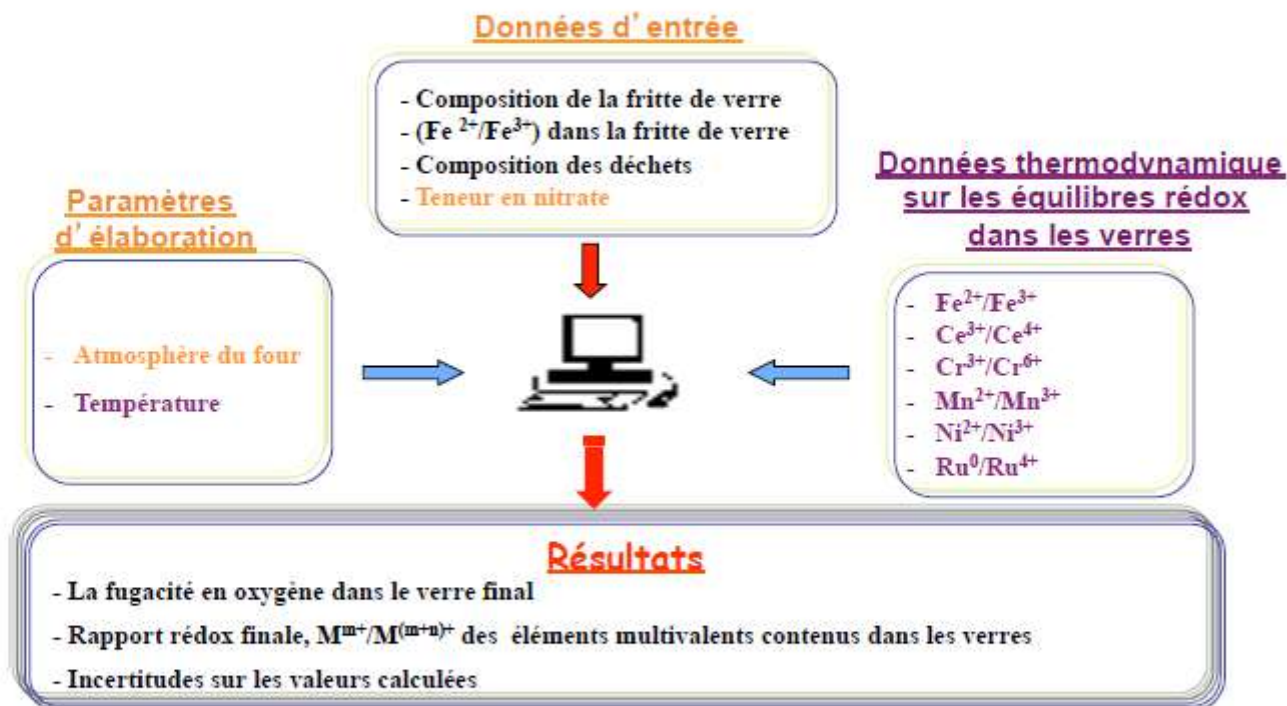
Des montages expérimentaux originaux ont conduit à déterminer $D_{\text{rédox}}$ dans les silicates et borosilicates fondus



filament chauffé, percé au centre (Ø = 1 mm)

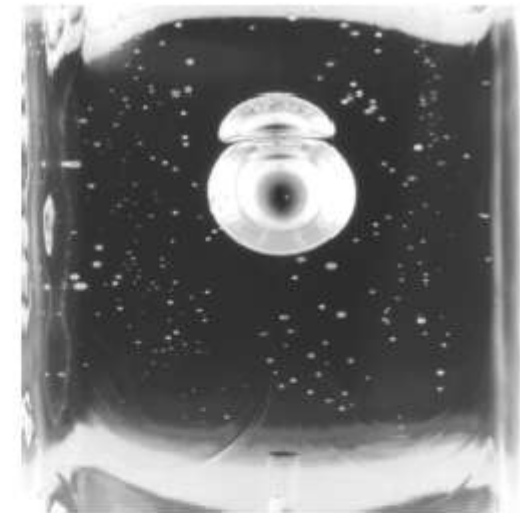


Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.



→ Prends en compte de façon empirique des réactions rédox de second ordre cinétiquement limitées

Redox et affinage
**Influence du fer sur les
processus d'oxydation**



F. Pigeonneau
Surface du Verre et Interfaces
Le RédOX : du liquide aux verres et
jusqu'aux cristaux
Nancy, 21 et 22 mars 2013



1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

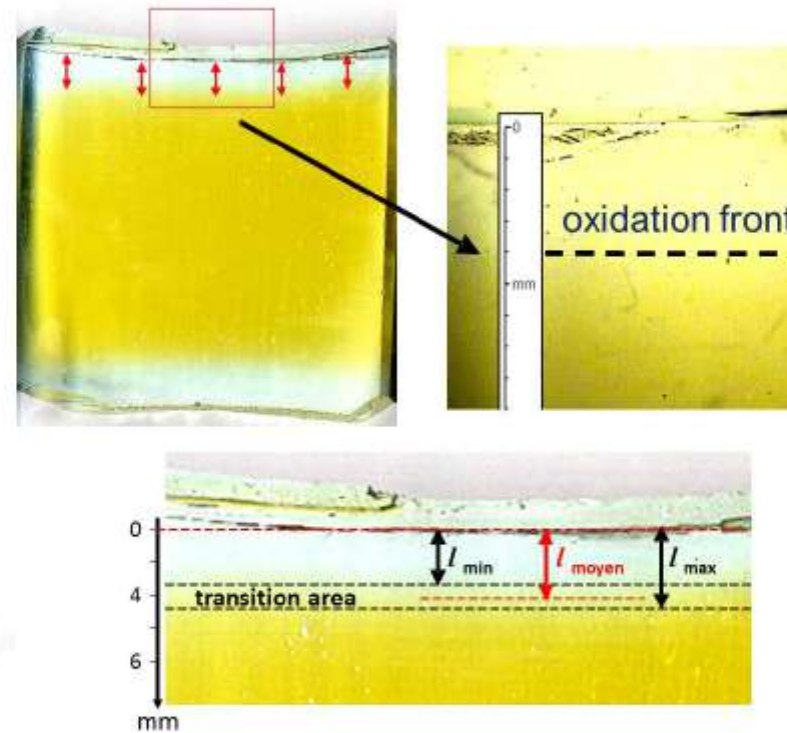


Figure 3: Front d'oxydation et détermination de la longueur oxydée.

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

■ Les mécanismes d'oxydation des verres selon² :

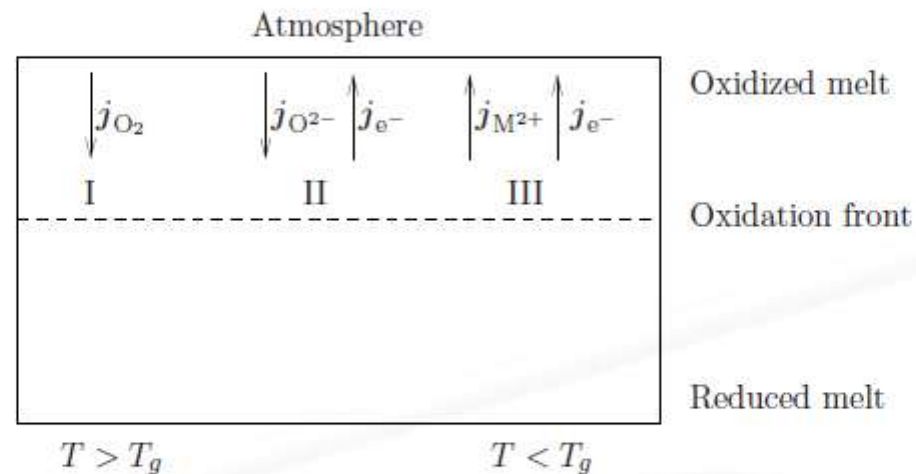


Figure 8: Mécanismes d'oxydation dans les verres d'oxydes selon Cook et Cooper².

Quantifier l'effet de Fe sur le transport de l'O₂ pour $T \gg T_g$

²G. B. Cook and R. F. Cooper (2000) *Am. Mineral.* **85**, 397-407.

3. Front d'oxydation

Solution auto-similaire

■ On définit la longueur du front à l'aide :

$$\ell(\bar{t}) = -\frac{1}{\frac{\partial C(0,\bar{t})}{\partial \bar{x}}} = -\frac{2\sqrt{\bar{t}}}{\frac{dC(0)}{d\eta}}. \quad (23)$$

■ Finalement, $\ell(\bar{t})^5$:

$$\ell(\bar{t}) = \frac{\sqrt{\pi \bar{t}}}{\sqrt{1 + \alpha(Sa)N_{Fe}}}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{3.05 Sa^{-0.375}} + \frac{1}{1.28 Sa^{-1}}. \quad (25)$$

⁵F. Pigeonneau (2009) *Ch. Eng. Sci.* **64**, 3120-3129.

3. Front d'oxydation

Comparaison expérience/modèle

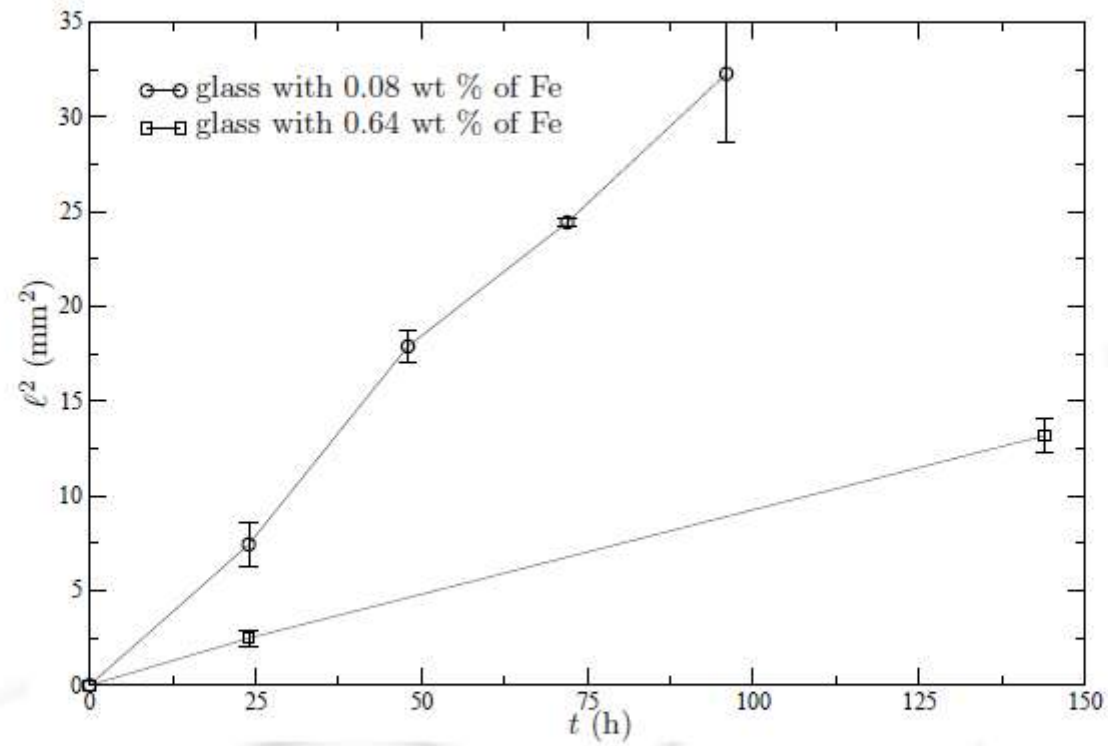


Figure 11: ℓ^2 vs. t à $T = 1400^\circ \text{C}$ pour les deux verres.

4. Résorption des bulles d'O₂

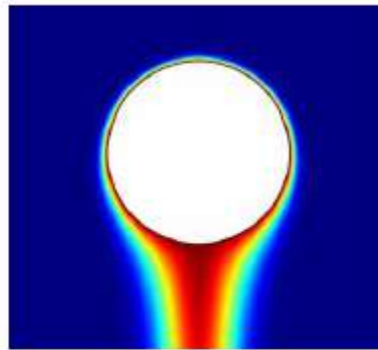


Figure 14: Concentration d'O₂ autour d'une bulle en ascension.

- C_{O₂} change sur une fine couche, δ (épaisseur de la couche limite).

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2} (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^S)}{\delta} = \frac{2a D_{O_2}}{\delta} \frac{1}{2a} (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^S). \quad (27)$$

- **Nombre de Sherwood :**

$$Sh_{O_2} \propto \frac{2a}{\delta}, \quad Sh_{O_2} = f(Pe_{O_2}), \quad \text{où } Pe_{O_2} = \frac{2aV_T}{D_{O_2}}. \quad (28)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

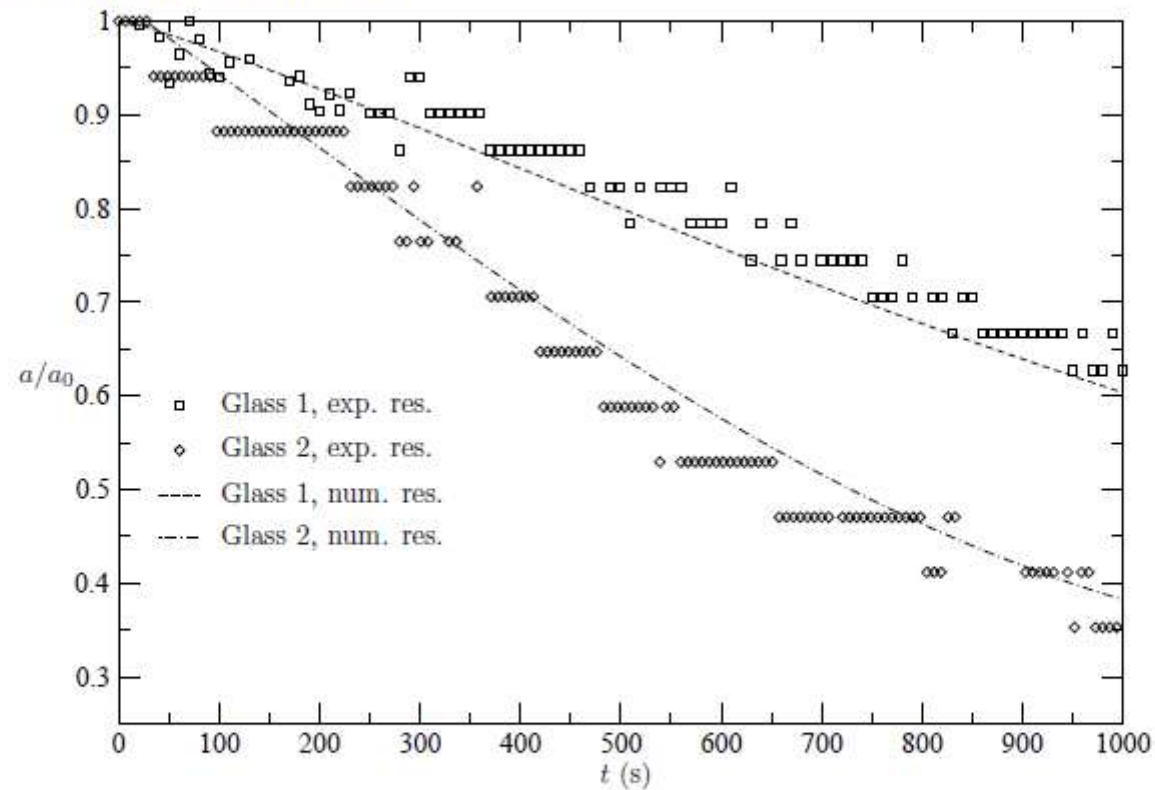


Figure 20: a/a_0 vs. t pour les deux verres à $T = 1400$ °C. Verre 1 : 0,03 % ; Verre 2 : 0,11 % en masse de fer

5. Conclusion et perspectives

- Travailler sur d'autres éléments multivalents : Ce, Cr, Ar
...
- Détermination plus précise des profils de concentration :
 - techniques optiques (caméra hyperspectrale) ;
 - techniques spectrométriques (Raman ou autres).
- Développer des modèles à l'échelle du procédé.
- Développer des théories pour les autres mécanismes d'oxydation :
 - Être en mesure d'écrire des équations de transport à résoudre.

**Il faudrait passer plus de temps
sur le sujet pour comprendre!**

**Qui est partant pour
l'organisation d'une école?**