

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute température et Irradiation
CEMHTI - UPR3079 CNRS

THÈSE présentée par :

Arthur CACHOT

soutenue le : 6 décembre 2024

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

Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

**Etude, par spectroscopie d'impédance,
de la conductivité électrique de verres
et fontes d'oxydes et de leur démixtion**

THÈSE dirigée par :

Mohammed MALKI
Leire DEL CAMPO

Professeur, Université d'Orléans
Maître de Conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Andrea PIARRISTEGUY
Sophie SCHULLER

Professeure, Université de Montpellier
Directrice de recherche, CEA

JURY :

Andrea PIARRISTEGUY
Sophie SCHULLER
Gérald LELONG
Fabrice GAILLARD
Leire DEL CAMPO
Mohammed MALKI

Professeure, Université de Montpellier
Directrice de recherche, CEA
Maître de Conférences, Sorbonne Université
Directeur de recherche, ISTO – CNRS, Orléans, Président du jury
Maître de Conférences, Université d'Orléans
Professeur, Université d'Orléans

INVITÉE :

Valérie MONTOUILLOUT

Chargée de recherche, CEMHTI – CNRS, Orléans

Remerciements

Tout au long de cette thèse, j'ai travaillé au sein du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans. Ainsi, j'exprime ma reconnaissance à la direction du laboratoire, Catherine Bessada et Franck Fayon, puis pendant ma dernière année Michaël Deschamps et Lavinia Balan, pour m'avoir si bien accueilli tout au long de mes trois années de thèse. Je remercie également l'équipe des gestionnaires pour leur travail et leur accompagnement.

Je remercie sincèrement Andrea Piarristeguy et Sophie Schuller d'avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit ainsi Fabrice Gaillard et Gérald Lelong d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'examineurs.

Je remercie mon directeur de thèse Mohammed Malki qui m'a fait confiance pour mener ces travaux de recherche, d'abord en stage puis en thèse. J'éprouve un grand respect pour son sens du détail, sa pédagogie et ses connaissances sur les verres et la conductivité électrique. J'adresse également mes remerciements chaleureux à Leire del Campo, ma co-encadrante, qui m'a beaucoup aidé tout au long de cette thèse, bien plus qu'elle ne le pense. En réalité, je ne pouvais espérer avoir un meilleur binôme d'encadrants avec Leire et Mohammed, tant leurs approches du travail, de la science et de l'aspect humain, sont complémentaires !

Je remercie ensuite l'équipe OR2T au sein de laquelle j'ai été intégré, et dont les différents membres m'ont accueilli avec bienveillance. En particulier, merci à Olivier Rozenbaum qui a veillé sur moi de loin et qui m'a autorisé à « ruiner » l'équipe avec l'achat répété de matériel en métaux précieux. Merci à Lionel Cosson ainsi qu'à Philippe Melin, ce dernier maintenant en retraite, envers qui j'étais totalement dépendant du point de vue expérimental. C'est votre travail qui m'a permis de faire le mien, car sans vous je n'aurais pas eu de dispositif expérimental à utiliser ! Merci à Aurélien Canizarès pour m'avoir transmis son expertise du Raman et pour m'avoir accompagné dans mes expériences. C'est grâce à toi que j'ai pu obtenir de beaux spectres exploitables, et je regrette de ne pas avoir eu le temps d'aller plus loin dans leur exploitation !

Mes remerciements vont également à Valérie Montouillout et Antonii Zhadan, qui ont permis à ce que la RMN existe dans ce manuscrit. Je vous suis extrêmement redevable du temps que vous avez passé sur mes échantillons et à l'interprétations des résultats, des explications que vous m'avez données, de votre accompagnement, et Valérie des corrections que tu as apportées à ce mémoire !

Je tiens également à remercier Emmanuel Véron et sa patience sans limite quand il s'agissait de passer mes verres au MEB, même lorsque je lui demandais des micrographes d'un matériau homogène. Et quand le MEB ne suffisait pas, merci à Ida Di Carlo pour avoir analysé et quantifié avec brio du bore et du sodium à la microsonde. Ça n'a pas été de tout repos mais nous y sommes parvenus et je t'en remercie chaleureusement ! A Mathieu Allix que je ne connaissais qu'à travers l'article Vitrocéramique des Techniques de l'ingénieur, et qui a toujours été disponible pour discuter de verres et de séparation de phase. Merci à Sandra Ory pour les analyses thermiques DSC hors conditions nominales que tu as réalisées sur mes échantillons ! En attendant, ces thermogrammes m'ont été précieux pour m'aider à interpréter mes résultats d'impédance. Également, merci à Marie-Laure Bouchetou pour avoir toujours été présente, même de loin, et ce depuis l'école d'ingénieurs ! Le soutien dont toi et Didier avez fait preuve me tient à cœur.

Un grand merci à Sandra, Rachelle, Lionel, Séverine pour leur bonne humeur et les moments que nous avons partagés, ainsi qu'à tous les membres du CEMHTI qui participent, à leur manière, à créer une atmosphère chaleureuse au laboratoire. Sans idéaliser quoique ce soit, je m'estime chanceux d'avoir pu intégrer et d'avoir travaillé au sein d'un laboratoire où l'ambiance est aussi familiale.

Je remercie l'équipe des verres du CEA Marcoule, et en particulier Muriel et Sophie, pour le vif intérêt que vous avez porté à mes résultats et la collaboration qui en a découlée. Vous m'avez offert une belle opportunité de recherche, qui a donné lieu, je pense, à de beaux résultats, et je vous en suis profondément reconnaissant. Merci également à Taos, Cloé, Lilou, et aux autres, j'ai toujours été bien accueilli au gré de mes quelques visites !

J'adresse une pensée chaleureuse à Rafael Nuernberg et à Luiz Pereira, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir sur la spectroscopie d'impédance, les bulles et les fractions volumiques : vous avez apporté une dimension supplémentaire à ce travail !

A mes collègues qui ont égayé mes journées au laboratoire. A Joachim, Matthieu, Phipps, Raphaël, Clément (1^{er}) Hachem, Emmanuel, Jessica, Pierre-Loup, Amandine, Haytem, Renaud, Euan, Timothée, Ilse, Antonii, leuan, Maureen, Aurélien, Clément (2^e) Cottet, Clément (3^e) Gatin, Yves, Rémi, Sophie, Elise (la E), Vinciane, Audrey. Je vous prie de m'excuser si j'ai oublié l'un de vous... En revanche, ce que je n'oublierai pas, ce sont les souvenirs que nous avons forgés ensemble !

Je salue affectueusement mes deux « bureaux mates », Eddy et Dani, qui ont été d'excellentes compagnies pendant cette dernière année de thèse. J'ai toutefois préféré nos discussions philosophiques aux cours improvisés de physique quantique.

Enfin, à ma mère, mon père, ma sœur et mon frère, qui ont été d'un soutien sans faille, peu importe mes états.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION SUR LES VERRES D'OXYDES ET LA SEPARATION DE PHASE	9
1. LES VERRES D'OXYDE.....	11
2. LES VERRES DE BOROSILICATE DE SODIUM	13
3. LA SEPARATION DE PHASE AMORPHE	16
3.1. <i>Thermodynamique de séparation de phase et morphologie</i>	17
3.2. <i>Cinétique de séparation de phase</i>	20
4. CONDUCTIVITE IONIQUE DANS LES VERRES D'OXYDES.....	22
4.1. <i>Dépendance en température</i>	23
4.2. <i>Mécanismes de conduction ionique</i>	25
4.3. <i>Dépendance en fréquence</i>	28
4.4. <i>Circuits équivalents</i>	30
5. ETAT DE L'ART	31
CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES.....	35
1. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTRIQUE	37
1.1. <i>Mesure à l'état solide</i>	38
1.2. <i>Mesure à l'état fondu</i>	40
2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	41
2.1. <i>Mesures à l'ambiante</i>	42
2.2. <i>Mesures en température</i>	43
3. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	45
4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	47
5. TECHNIQUES COMPLEMENTAIRES	48
5.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	48
5.2. <i>Calorimétrie différentielle à balayage</i>	49
CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....	51
CHAPITRE 3 : ELABORATION DES ECHANTILLONS ET CARACTERISATION STRUCTURALE.....	53
1. COMPOSITIONS DES ECHANTILLONS	55
2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	56
2.1. <i>Polissage des échantillons pour le MEB / la microsonde</i>	57
3. STRUCTURE DES VERRES BINAIRES A TEMPERATURE AMBIANTE	58
3.1. <i>Verre BN10</i>	58
3.2. <i>Verre BN35</i>	63
4. STRUCTURE DES VERRES DE LA SERIE K1 A TEMPERATURE AMBIANTE	65
CONCLUSION DU CHAPITRE 3.....	73
CHAPITRE 4 : ETUDE DES FONTES BOROSILICATEES.....	75
1. CALIBRATION DES ELECTRODES.....	77
2. FONTE HOMOGENE (SBN25-K1)	79
2.1. <i>Evolution de la conductivité avec la fréquence</i>	80
2.2. <i>Evolution de la conductivité avec la température</i>	81
3. FONTES DEMIXEES.....	86
3.1. <i>Morphologie et composition chimique des phases</i>	86
3.2. <i>Exemple du SBN10-K1</i>	87
3.3. <i>Effet de la composition sur les propriétés électriques</i>	91
3.4. <i>Lien entre microstructure et propriétés électriques</i>	98
4. CINETIQUE DE SEPARATION DE PHASE DANS LA FONTE (SBN7-K1).....	100
4.1. <i>Isothermes à haute température (636 et 625 °C)</i>	103

4.2.	<i>Isothermes à basse température (612 et 589 °C)</i>	104
5.	CAS DE FONTES D'INTERET NUCLEAIRE (SBN AU MOLYBDENE).....	106
5.1.	<i>Fonte homogène (SBN-M0)</i>	108
5.2.	<i>Fontes démixées (SBN-M1,5 et SBN-M3)</i>	109
5.3.	<i>Fonte SBN-M5</i>	114
	CONCLUSION DU CHAPITRE 4	119
CHAPITRE 5 : ETUDE DES VERRES (ETAT SOLIDE)		121
1.	METALLISATION POUR LA CARACTERISATION DES VERRES	123
2.	VERRES <i>POST MORTEM</i> (PM) (APRES CARACTERISATION DE LA FONTE)	124
2.1.	<i>Série K1</i>	124
2.2.	<i>Série SBN-Mo</i>	128
3.	VERRES TRAITES <i>EX SITU</i> (SERIE K1)	130
3.1.	<i>Description des échantillons</i>	130
3.2.	<i>Conductivité en fonction du traitement thermique</i>	134
3.3.	<i>Etude fréquentielle</i>	137
3.4.	<i>Modélisation par circuits équivalents</i>	139
	CONCLUSION DU CHAPITRE 5	143
CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE LA DEMIXTION ET DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE		145
1.	VERRES TRAITES THERMIQUEMENT	147
2.	EVOLUTION STRUCTURALE DE VERRES HOMOGENES (BORATES DE SODIUM)	148
2.1.	<i>Raman haute température</i>	149
2.2.	<i>RMN ¹¹B haute température</i>	151
3.	EVOLUTION STRUCTURALE DES VERRES SBN DE LA SERIE K1	154
3.1.	<i>Verre homogène (SBN25-K1)</i>	154
3.2.	<i>Verre à séparation de phase (SBN7-K1)</i>	156
	CONCLUSION DU CHAPITRE 6	161
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		163
BIBLIOGRAPHIE		166
ANNEXES.....		175

Introduction générale

Ce travail de thèse porte principalement sur le système ternaire de borosilicates de sodium SBN ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$) qui présente plusieurs avantages dont une grande tendance à la vitrification, des températures d'élaborations assez basses (inférieures à 1400 °C) et une conductivité ionique relativement élevée avec un seul type de cation porteur de charge (Na^+). En outre, pour des compositions contenant une faible teneur d'oxyde de sodium, ces verres sont susceptibles de subir une séparation de phase amorphe. Ce phénomène se traduit par le passage d'un verre homogène à un verre hétérogène où deux phases vitreuses, de composition et de propriétés physico-chimiques différentes de celles du verre parent, vont coexister. La morphologie obtenue, de type spinodale avec deux phases interconnectées, ou de type binodale avec une dispersion de nodules isolés dans une matrice continue dépend de la composition ainsi que de l'histoire thermique du verre.

Un verre démixé est généralement obtenu à partir d'un verre homogène traité thermiquement au voisinage de sa température de transition vitreuse T_g . Ce procédé est utilisé pour produire des verres opalescents, des verres poreux de porosité contrôlée, des verres Vycor®, etc. D'autre part, lors du refroidissement lent d'une fonte vitrogène, une séparation de phase peut également se produire à une température critique T_{crit} dont la valeur est supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la fonte homogène. Ce type de séparation de phase est très souvent involontaire et peut avoir lieu lors de l'élaboration d'un verre, modifiant ainsi l'homogénéité, la composition, et la rhéologie de la fonte, ce qui pourrait avoir un impact négatif sur la qualité du produit final. Dans ce cas, il est crucial de détecter le début de cette séparation de phase indésirable pendant le refroidissement de la fonte afin d'adopter des mesures pour l'éviter, ou du moins limiter son ampleur.

Dans la littérature, la séparation de phase est surtout étudiée dans des verres, à l'état solide, *in situ* ou *ex situ* à l'aide de différentes techniques telles que des techniques d'imagerie (MEB, MET...) ou des techniques spectroscopiques (RMN, Raman, impédancemétrie...). En revanche, très peu d'études, et à notre connaissance aucune par spectroscopie d'impédance, ont permis de mettre en évidence la séparation de phase pendant le refroidissement de la fonte verrière.

L'originalité de ce travail de thèse repose sur l'étude, par spectroscopie d'impédance, de fontes borosilicatées susceptibles de démixer, sur une large gamme de températures allant de 1400 °C jusqu'à la température ambiante. Nous verrons que, grâce à sa grande sensibilité aux variations de la composition et de la structure, la spectroscopie d'impédance est une technique de choix pour étudier, *in situ*, le phénomène de séparation de phase pouvant avoir lieu lors du refroidissement de la fonte.

En plus de l'étude du système ternaire SBN, une partie de mon travail de thèse a porté sur des verres et fontes borosilicatées d'intérêt nucléaire contenant une faible quantité d'oxyde de molybdène (SBN-Mo). Cette partie a été réalisée dans le cadre d'une collaboration que j'ai initiée avec le CEA Marcoule. L'oxyde de molybdène MoO_3 , présent dans les déchets nucléaires de haute activité, a tendance à provoquer la démixtion dans les verres de confinement ce qui pourrait impacter la durabilité chimique de ces derniers. Il est important de souligner que dans ces verres au molybdène, la démixtion se traduit par l'apparition de phases cristallines dispersées dans la matrice vitreuse, contrairement à la séparation de phase dans le système pur SBN où toutes les phases qui apparaissent sont amorphes.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit les notions de base sur les verres d'oxydes, le phénomène de séparation de phase du point de vue thermodynamique et cinétique, ainsi que la conductivité dans les verres ioniques et son évolution en fonction de la température et de la fréquence. Dans ce chapitre, nous présenterons également l'état de l'art sur la démixtion dans les verres pour mieux mettre en relief notre apport dans ce domaine à partir de données de spectroscopie d'impédance.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Il s'agit de la spectroscopie d'impédance à l'état solide et à l'état fondu, la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à Balayage, la Calorimétrie Différentielle à Balayage (« Differential Scanning Calorimetry ») et la Diffraction des Rayons X.

Le troisième chapitre détaille les protocoles d'élaboration des différentes familles de verres étudiées (BN, SBN et SBN-Mo) ainsi que de leur mise en forme pour chacune des techniques expérimentales utilisées. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude structurale, à température ambiante, de deux verres binaires de borates de sodium BN ($B_2O_3 - Na_2O$) et de verres ternaires de borosilicates de sodium (SBN) par spectroscopies RMN et Raman.

Le quatrième chapitre présente la partie la plus importante et la plus originale de cette thèse. Ce chapitre porte sur l'étude *in situ* de trois séries de fontes SBN, dont les borosilicates au molybdène, lors de leur refroidissement lent sur une large gamme de température. Les résultats de conductivité ont été complétés par des analyses thermiques DSC, et des analyses DRX *in situ* en température. La microstructure des verres obtenus après caractérisation électrique de la fonte (*post mortem*) a été étudiée à température ambiante par MEB. Dans ce chapitre, nous présenterons également les résultats de l'étude de la cinétique de séparation de phase, étude effectuée par spectroscopie d'impédance sur un échantillon SBN lors de différents paliers de température (jusqu'à 300 heures) en partant de l'état fondu homogène.

Le cinquième chapitre traite, dans sa première partie, l'étude par spectroscopie d'impédance des verres *post mortem* dont les fontes ont été étudiées dans le chapitre précédent. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude *ex situ* de la démixtion dans des échantillons traités thermiquement en partant des verres trempés. Ainsi, les propriétés électriques de ces verres démixés sont discutées en lien avec leur microstructure ainsi qu'avec la composition des phases résultantes. Des modèles basés sur des circuits électriques équivalents seront proposés pour simuler la réponse électrique de ces verres en fonction de la morphologie (binodale ou spinodale) de séparation de phase.

Enfin, le sixième et dernier chapitre de ce manuscrit présente des résultats préliminaires sur les évolutions structurales de verres binaires de borates de sodium et de verres ternaires de borosilicates de sodium en fonction de la température (jusqu'à 950 °C). Ce chapitre propose une perspective d'étude conjointe RMN et Raman qui pourrait mener à une quantification complète des unités structurales présentes dans ces systèmes en fonction de la composition, de la température et de la nature de la démixtion.

Chapitre 1 : Introduction sur les verres d'oxydes et la séparation de phase

Comme introduit précédemment, ces travaux ont pour objectif d'étudier les propriétés électriques ainsi que la structure de différents verres et fontes en fonction de la température. Cette étude porte principalement sur le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (SBN), mais concerne également des échantillons SBN contenant de l'oxyde de molybdène MoO_3 ainsi que des verres binaires de borates de sodium.

Dans cette partie, nous commencerons par définir ce qu'est un verre et les caractéristiques générales des borosilicates de sodium. Bien qu'il existe une grande variété de verres, nous parlerons exclusivement de la famille des verres d'oxydes dont les SBN font partie.

Ce chapitre nous permettra également d'introduire la notion de conductivité ionique (mécanismes, dépendance en fréquence et en température, modèles généraux) ainsi que de la séparation de phase dans les verres, et bien évidemment du lien entre les deux, qui constitue le fil directeur de cette thèse.

1. Les verres d'oxyde

Actuellement, la définition d'un verre qui donne lieu à un consensus est celle proposée par Zarzycki [1], c'est-à-dire d'un matériau solide, amorphe (non-cristallin), et qui présente un phénomène de transition vitreuse.

Il est possible de définir, dans le cas d'un solide cristallin, des motifs élémentaires dont la répétition périodique dans les trois directions de l'espace forme le matériau. Si de tels motifs existent également dans les verres, ceux-ci seront agencés de manière aléatoire dans l'espace et aucun ordre structural à longue distance ne sera observé [2]. L'exemple le plus communément utilisé est celui de la silice cristalline (quartz) et de la silice amorphe à température ambiante, dont le motif élémentaire est un atome de silicium entouré par quatre atomes oxygènes (tétraèdre). Dans le cas du quartz, ces tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les angles $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ entre deux tétraèdres sont toujours de 180° , donnant lieu alors à une structure ordonnée et périodique comme présenté schématiquement en 2D dans la Figure 1a.

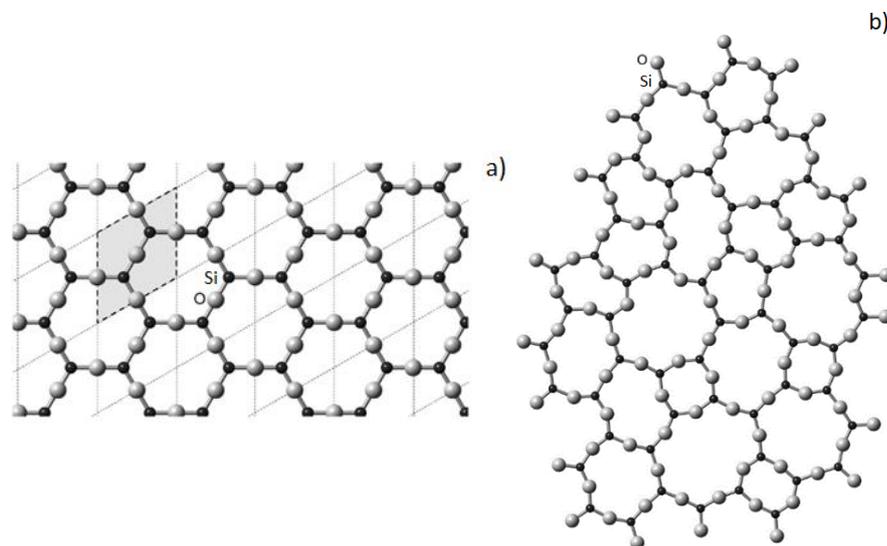


Figure 1 - Représentation schématique en 2D de a) la structure du quartz pur et b) son équivalent amorphe [2].

La silice vitreuse, équivalent amorphe du quartz, montre quant à elle un réseau « distordu » de tétraèdres, car les angles $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ entre les unités SiO_4 sont variables. Le voisinage de chaque atome Si sera cette fois-ci une distribution aléatoire d'une multitude d'environnements différents (Figure 1b). Ce type de structure désordonnée s'approche plus de ce qu'on retrouverait pour un liquide, avec comme principale différence que ce dernier reste très mobile tandis que le verre à température ambiante est considéré comme figé et possède les propriétés d'un solide.

Si d'autres techniques sont utilisées pour obtenir des phases amorphes (sol-gel, irradiation de cristaux, déposition phase vapeur, ...), le procédé classique de fabrication d'un verre passe par le refroidissement rapide (trempe thermique) à partir de l'état fondu d'un mélange vitrifiable. La vitesse de trempe nécessaire pour obtenir un verre dépend de sa composition, et peut varier de quelques °C/min jusqu'à plusieurs milliers de °C/s [3]. Lors de ce type de refroidissement, le liquide n'a pas le temps de cristalliser et passe par une étape de liquide surfondu (en dessous de la température de fusion/cristallisation) où le réseau devient progressivement de plus en plus visqueux. On peut alors définir une température de transition vitreuse (T_g) en dessous laquelle la structure est si visqueuse (supérieure à $\sim 10^{12}$ Pa.s [3,4]) qu'elle est considérée comme figée ; l'état de « solide vitreux » est atteint. Ce phénomène peut être suivi en mesurant par exemple la variation du volume molaire (ou d'enthalpie) d'une fonte en refroidissement (Figure 2), où l'on voit que cette transition de liquide à verre est continue tandis que le processus de cristallisation/fusion est un phénomène discontinu.

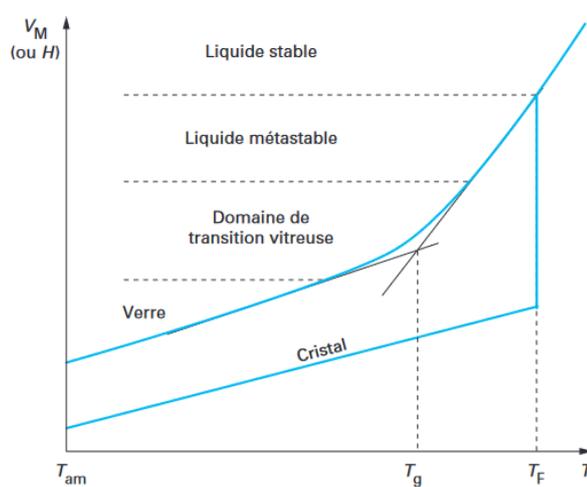


Figure 2 - Variation du volume molaire (ou de l'enthalpie) d'une fonte vitrifiable en fonction de la température [3].

La température de transition vitreuse n'est pas intrinsèque au verre et n'est donnée que pour une vitesse de refroidissement spécifique. En effet, T_g augmente à mesure que la vitesse de refroidissement augmente et pourra même se voir modifiée en fonction des traitements thermiques que le matériau peut subir après la trempe.

Il existe une grande variété de verres en fonction des oxydes utilisés comme précurseurs. Ces derniers sont classés en trois catégories en fonction du rôle qu'ils jouent dans la création du réseau vitreux. On parle en effet d'oxydes formateurs de réseau, modificateurs de réseau, et d'oxydes intermédiaires. La première catégorie concerne les oxydes qui sont capables de former un verre à eux seuls (A_xO_y), comme SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 ... Ils s'organisent en polyèdres avec un atome central entouré par des oxygènes, reliés par leurs sommets à leurs voisins de manière désordonnée dans l'espace. L'oxygène faisant partie des liaisons $A - O - A$ est appelé oxygène pontant (BO « bridging oxygen »).

Les oxydes modificateurs de réseau regroupent les oxydes d'alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O ...) et d'alcalino-terreux (MgO , CaO , BaO ...) qui sont incapables de former un verre à eux seuls. Lorsqu'ils sont introduits dans le réseau vitreux, ils vont avoir comme effet de briser des liaisons $A - O - A$ en compensant la charge négative résultante pour garder la neutralité électrique dans le verre (Figure 3). La conséquence directe de ce phénomène est la création d'oxygènes non-pontants (NBO « non-bridging oxygen ») compensés par des modificateurs. Le degré de polymérisation du réseau vitreux, et donc en quelque sorte sa rigidité, est déterminé par le rapport entre BO et NBO. Ainsi, avec l'ajout d'oxydes modificateurs, le réseau du verre aura tendance à être plus dépolymérisé car plus de NBO seront formés au détriment des BO.

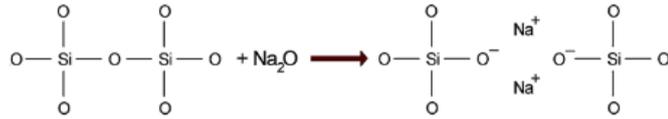


Figure 3 - Schéma de la formation de deux NBO par l'ajout d'une molécule Na_2O dans un réseau silicaté [2].

Enfin, il existe également une catégorie d'oxydes intermédiaires qui concernent les éléments comme Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , pouvant prendre le rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre. Ils auront alors des effets variés sur les propriétés finales du verre en fonction de la quantité ajoutée.

Prenons l'exemple des verres silico-sodo-calciques qui concernent environ 90% de la production totale de tous les verres (d'oxydes ou autre) confondus. Ce sont des verres de silice auxquels on rajoute des calcaires (CaO et un peu de MgO) et de la « soude » (Na_2O) comme fondants, ainsi qu'un peu d'alumine pour améliorer la résistance mécanique. Cette composition a été optimisée pour ses propriétés de transparence, de faible coefficient de dilatation thermique, d'inertie chimique et de dureté pour la fabrication de vitres (par procédé « float ») ou de bouteilles dans l'alimentaire [3,5,6]. La composition de ces verres a peu changé depuis l'Antiquité, et a comme avantage supplémentaire de faire appel à des matières premières facilement accessibles et peu coûteuses.

Parmi les autres verres d'oxydes les plus fabriqués, nous citerons également de manière non exhaustive, les aluminosilicates, parfois traités thermiquement pour obtenir des vitrocéramiques (verres partiellement cristallisés) utilisés comme plaque de cuisson ou miroirs de télescope, les verres flint (traditionnellement au plomb) utilisés pour l'optique, la radioprotection ou pour fabriquer des verres dit « de cristal », les verres de phosphates principalement présents dans le domaine médical pour leur biocompatibilité, et enfin, les verres borosilicatés qui seront détaillés dans le paragraphe suivant [3,7].

2. Les verres de borosilicate de sodium

Les verres de borosilicate de sodium (SBN) sont principalement constitués de silice à laquelle sont ajoutés de l'oxyde de bore (B_2O_3) et de l'oxyde de sodium comme fondant (Na_2O). Ces trois oxydes sont majoritaires dans différents verres [3,8–10] :

- le verre Pyrex, largement utilisé en cuisine ou en verrerie de laboratoire pour ses propriétés de résistance aux chocs thermiques et d'inertie chimique à une grande variété de produits.
- le verre E, fabriqué en fibres pour renforcer les matériaux composites.
- le verre R7T7, utilisé pour confiner les déchets nucléaires de haute activité.
- le verre Vycor®, pour lequel un verre SBN est utilisé comme précurseur lors de son élaboration (nous en parlerons un peu plus tard).

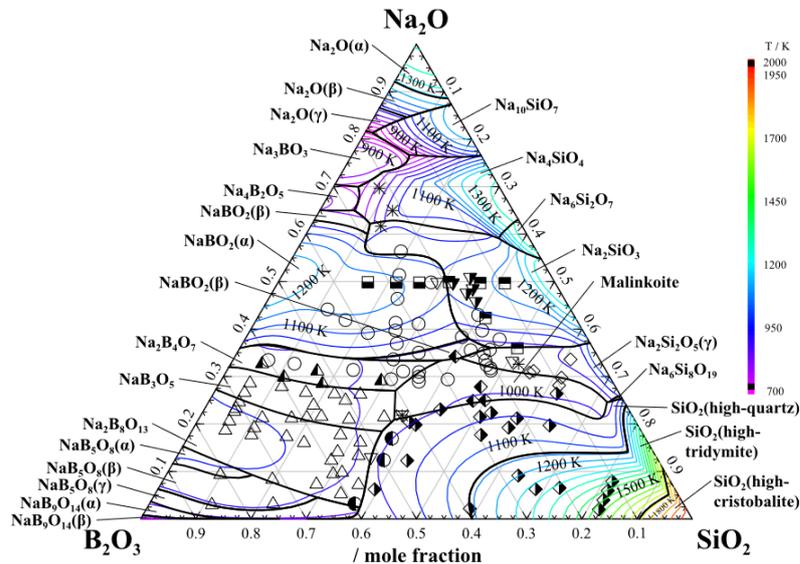


Figure 4 - Diagramme ternaire SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O simulé (les points correspondent à des phases de composition déterminée expérimentalement) [11].

Le bore est un formateur de réseau (au même titre que le silicium) qui se présente sous la forme d'unités planaires BO_3 . Cependant, dans un verre de borate pur, lors de l'ajout de sodium, ces trièdres vont être transformés en unités tridimensionnelles BO_4^- compensées, mais sans création d'oxygène non pontant. Le sodium adopte alors un rôle de compensateur de charge pour les verres à faible teneur en alcalin. Ce n'est qu'à partir d'une certaine quantité de Na_2O que des cations Na^+ vont adopter un rôle de modificateur de réseau en transformant progressivement des unités BO_4^- en unités BO_3 contenant cette fois-ci des NBO [12,13]. Ainsi, l'ajout d'oxydes modificateurs dans un réseau boraté (jusqu'à une certaine quantité) ne va pas contribuer à le dépolymériser. Ce changement de coordination en fonction de la teneur en alcalin contribue à ce que l'on appelle : « anomalie du bore ». Dans un réseau borosilicaté cependant, il y a compétition entre les deux oxydes formateurs pour « attirer » les alcalins au fur et à mesure de leur ajout dans le matériau, ce qui rend les mécanismes moins évidents.

Parmi les premières techniques utilisées pour caractériser la structure de tels verres, nous pourrions citer les spectroscopies de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), infrarouge et Raman. Grâce à la technique RMN, un premier modèle prédictif a été proposé par Dell *et al.* à la suite d'études sur l'environnement du ^{11}B dans différentes compositions de borosilicates de sodium afin de décrire la structure des SBN en fonction de deux ratios, $R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ et $K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ [14,15]. Ce modèle a ensuite été affiné en étudiant l'environnement d'autres noyaux (^{17}O , ^{23}Na , ^{29}Si) ainsi qu'en utilisant la spectroscopie Raman [16–20].

La Figure 5 montre les évolutions du rapport $N_4 = \frac{[\text{BO}_4^-]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4^-]}$ en fonction de R pour plusieurs valeurs du rapport K , où l'on observe différents comportements. Pour les verres pauvres en sodium, on note une augmentation progressive et quasi-linéaire du nombre d'unités BO_4^- au détriment des unités BO_3 à mesure que le taux de sodium augmente, ce qui implique que la quasi-totalité des alcalins vont venir compenser des tétraèdres de bore. Les unités BO_3 présentes sont soit regroupées en anneaux (groupement boroxol [21], Figure 6a), soit « seules », c'est-à-dire dans aucun groupement particulier. Ces bores trivalents hors anneaux seront préférentiellement convertis en unités BO_4^- qui pourront former des groupements triborate dans un premier temps, puis diborate (Figure 6b et 6c). Jusqu'à $R = 0,33$, la microstructure du verre est relativement hétérogène et deux réseaux plus ou moins distincts coexistent, l'un principalement silicaté et l'autre principalement boraté, ce dernier contenant la majorité du sodium. Les verres dont la composition tombe dans cette région sont susceptibles de subir une séparation de phase amorphe, ce dont nous parlerons de manière plus détaillée dans la partie suivante.

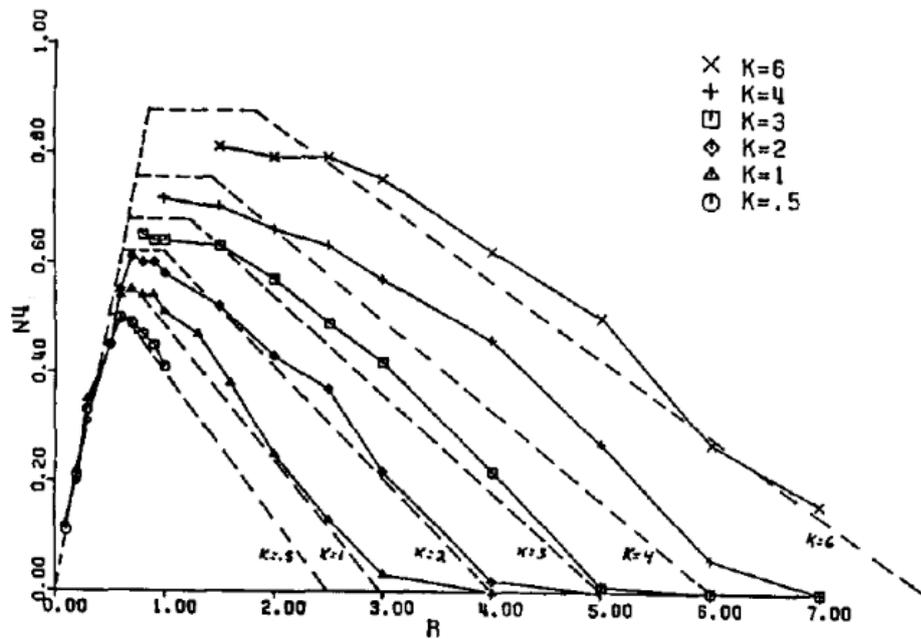


Figure 5 - Evolution du rapport N_4 en fonction de R pour différentes valeurs de K , pour le verre SBN [21].

Entre $R = 0,33$ et $R = 0,5$, l'ajout de sodium continu de créer des unités BO_4^- et les deux réseaux commencent partiellement à se mélanger en formant des groupements de type danburites et reedmergnerites (Figure 6d et 6e). Au-delà de $R = 0,5$, quelques NBO vont commencer à se former sur les tétraèdres de silice qui ne sont pas reliés à un bore, formant des unités Q^3 (tétraèdres de silice avec 3 BO). Une fois arrivé au palier, qui commence à une valeur $R_{max} = 0,5 + K/16$ [15], la microstructure du verre est principalement composée de groupements diborates, danburites et reedmergnerites, et va être stable (N_4 constant), l'ajout de sodium allant essentiellement créer des NBO, toujours préférentiellement au niveau des SiO_4 non reliés à un bore.

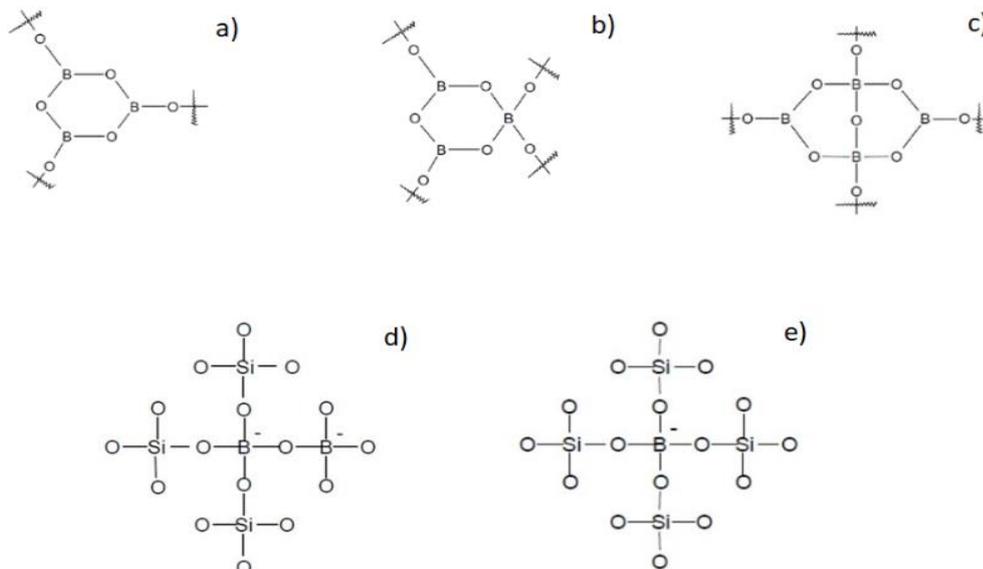


Figure 6 – Représentation des différents groupements : a) boroxol, b) tétraborate, c) diborate, d) danburite et e) reedmergnerite [21]

Enfin, passé le palier ($R_{D1} = 0,5 + K/4$ [15]), le sodium ajouté au réseau va le dépolymériser de façon importante en dissociant les différents groupements en plus petites unités, entraînant une diminution du ratio N_4 (jusqu'à disparition de toute unité BO_4^- pour $R_{D3} = 2 + K$ [15]). Le réseau est alors

principalement constitué de BO_3 avec des NBO, et d'unités Q^2 (tétraèdres de silice avec 2 BO). Ce type d'évolution du rapport N_4 en fonction du pourcentage d'alcalin est typique de l'anomalie du bore. Cette dernière se vérifie avec l'évolution d'autres propriétés comme la température de transition vitreuse T_g (à vitesse de trempe équivalente), les propriétés diélectriques, le coefficient de dilatation thermique, la résistance chimique [21–23], etc.

Le modèle présenté ci-dessus n'est cependant valide qu'à température ambiante. En effet, il est admis qu'avec l'augmentation de la température, le réseau vitreux tend à se dépolymériser en convertissant d'une part les tétraèdres de silice Q^n en Q^{n-1} , et d'autre part les unités BO_4^- en unités BO_3 avec un NBO. Il en ressort que ce sont principalement les conversions bore 4 / bore 3 qui influencent les propriétés rhéologiques des SBN, les fontes étant plus fluides pour des faibles valeurs de N_4 [24–29]. Cette connaissance sur la viscosité est par exemple indispensable du point de vue des procédés industriels lors des différentes étapes de fabrication du verre (fusion, moulage, soufflage, ...) [3,4]. Toutefois, l'évolution des propriétés physiques du verre en température, et la structure qui en découle, peut être modifiée par l'apparition d'hétérogénéités lors d'un traitement thermique ou pendant le refroidissement. C'est notamment le cas de la séparation de phase qui implique l'apparition d'une nouvelle phase dont la structure peut être très différente de celle du verre parent selon sa composition, et c'est ce que nous allons aborder de manière plus approfondie dans la partie suivante.

3. La séparation de phase amorphe

Comme évoqué précédemment, les verres SBN (entre autres) sont susceptibles, sous certaines conditions, de subir un processus de démixtion donnant lieu à l'apparition d'une (ou plusieurs) nouvelle phase amorphe de composition différente de celle du verre parent. Dans ce cas, le sodium ira migrer préférentiellement vers le bore, formant alors une phase boratée enrichie en Na et B, et laissant alors une phase appauvrie de ces deux éléments mais plus riche en Si [10,30,31]. C'est un phénomène thermodynamique qui a lieu pour les compositions à faible teneur en sodium (< 20 %mol de Na_2O [32]) et se produisant à des températures inférieures à une température critique de séparation de phase T_{crit} . Enfin, la démixtion peut se produire dans le liquide comme dans le liquide surfondu ($T < T_{liquidus}$) où l'on pourra alors parler de séparation de phase métastable.

Cette propriété de séparation de phase est par exemple mise à profit dans la fabrication des verres Vycor®, dont les produits finaux sont constitués à 96% de silice [8,10]. Le précurseur initial est un verre de borosilicate de sodium déjà sous forme de produit fini, traité thermiquement pour obtenir un verre démixé avec une structure « ouverte » où les deux phases sont percolantes. Une attaque à l'acide est ensuite réalisée pour dissoudre la phase boratée, ne laissant alors qu'un verre poreux très riche en silice. S'en suit une étape de densification à une température voisine de 1200 °C pour éliminer la porosité et obtenir un verre dense [33]. L'avantage de ce procédé de fabrication est de pouvoir élaborer des verres presque purs en silice à des températures inférieures à celles normalement requises. La séparation de phase peut également être utilisée pour obtenir des vitrocéramiques avec une répartition homogène de cristaux, une des deux phases servant alors de zone de nucléation lors de la cristallisation [34]. Cependant, il y a des applications où la démixtion n'est pas recherchée, voire doit être évitée afin d'empêcher une dégradation des propriétés du matériau. En effet, en fonction des compositions et des utilisations, un verre séparé aura par exemple une moins bonne tenue mécanique ou chimique par rapport à un verre homogène [35–37].

Citons un cas concret dans le domaine du nucléaire : il a été choisi en France de confiner les déchets de haute activité dans une matrice vitreuse, dont la formulation (R7T7) contient en oxydes majoritaires de la silice, du bore et du sodium [9]. La frite de verre et les déchets radioactifs calcinés sont mélangés et fondus ensemble, puis refroidis rapidement dans un conteneur en acier inoxydable qui sera, dans le futur, placé

dans un site de stockage géologique profond. Toutefois, certains éléments contenus dans les produits de fission sont peu solubles dans la matrice vitreuse et peuvent conduire à l'apparition d'hétérogénéités [38]. C'est le cas, par exemple, de l'oxyde de molybdène MoO₃ dont la présence, même à de faibles teneurs (> 1 %mol), favorise la séparation de phase en élevant la température critique de démixtion [39–42]. Le molybdène va venir capter les alcalins présents dans la matrice vitreuse et démixe sous forme de nodules isolés et dispersés qui cristallisent rapidement pendant le refroidissement de la fonte. D'un point de vue performance et sécurité, il est donc essentiel de disposer d'un protocole d'élaboration du vitrifiat qui limite le plus possible l'apparition d'une séparation de phase (choix de composition, cycle thermique, rapport massique de verre/produits calcinés).

La morphologie de la démixtion peut avoir un effet important sur les propriétés finales du matériau. Cette morphologie et la taille des phases résultantes est pilotée par la cinétique de séparation de phase qui, dans certains cas, ne permet pas d'obtenir un verre homogène dans des conditions d'élaboration données : c'est le cas des verres Pyrex. Ceux-ci sont transparents à la lumière visible, mais l'existence d'une phase non-percolante sous forme de nodules boratés d'une taille d'environ 20 Å a été découverte après-coup, celle-ci étant dispersée dans la matrice alors appauvrie en B et Na (donc enrichie en silice) [43]. La séparation de phase est en revanche positive dans ce cas, puisque la matrice enrichie en silice est plus résistante chimiquement comparée au verre parent, et que les nodules plus sensibles restent isolés [44].

A travers ce préambule, on constate que la connaissance de ces deux paramètres, morphologie et cinétique, est essentielle pour mieux contrôler les propriétés finales du matériau. Dans la partie qui suit, nous aborderons de manière plus détaillée le facteur morphologie dans un premier temps, puis le facteur cinétique dans un second temps.

3.1. Thermodynamique de séparation de phase et morphologie

D'un point de vue thermodynamique, en considérant le cas classique d'un mélange entre deux composés A et B, on peut définir la variation d'enthalpie libre ΔG_m du système telle que :

$$\Delta G_m = G_{AB} - (c \cdot G_A^\circ + (1 - c) \cdot G_B^\circ) \quad (\text{Equation 1})$$

avec G_{AB} l'enthalpie libre du mélange ou énergie libre de Gibbs, c la fraction molaire de la phase A, G_A° et G_B° les enthalpies libres partielles des systèmes homogènes A et B respectivement. Les deux composés sont miscibles (mélange stable) lorsque l'enthalpie de mélange entre A et B, à une composition donnée, est plus faible que la somme des enthalpies libres partielles des deux éléments séparés. Cela se traduit par $\Delta G_m < 0$ et implique alors qu'un système homogène possède une énergie plus faible, et est donc plus favorable thermodynamiquement, qu'un système où les composés A et B co-existeraient. Dans le cas opposé où l'énergie libre de Gibbs est positive, le mélange est alors instable et une séparation de phase est susceptible de se produire.

Le signe de ΔG_m est imposé par les propriétés propres aux composés « purs », leur proportion dans le mélange, et également par les interactions entre les différents composés. La grandeur qui prend en compte ces paramètres est l'enthalpie libre de mélange ΔH_m dont l'expression peut prendre des formes plus ou moins complexe selon le type de solution considérée (solution idéale, régulière, réelle ...) [45].

D'après l'Equation 1, pour que ΔG_m soit négative, il faut que la différence entre l'enthalpie de mélange et l'entropie de mélange (ΔS_m) soit négative, c'est-à-dire que ΔH_m soit inférieure à $T \cdot \Delta S_m$, cette dernière étant une quantité purement positive ($\Delta S_m > 0$ d'après le 2^e principe de la thermodynamique).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Equation 2})$$

Ainsi :

- soit $\Delta H_m \leq 0$ et la différence sera toujours négative, ce qui implique que la solution homogène sera stable peu importe la composition (indépendant des fractions molaires des phases A et B).
- soit $\Delta H_m > 0$ et dans ce cas les conditions de stabilité seront données par la composition initiale (quantité initiale de composés A et B), ainsi que par la température du système.

A haute température ($> T_{crit}$), le terme entropique est plus important que le terme enthalpique et l'énergie libre de Gibbs reste donc négative peu importe la composition du système en composés A et B, la solution homogène est alors stable (Figure 7c).

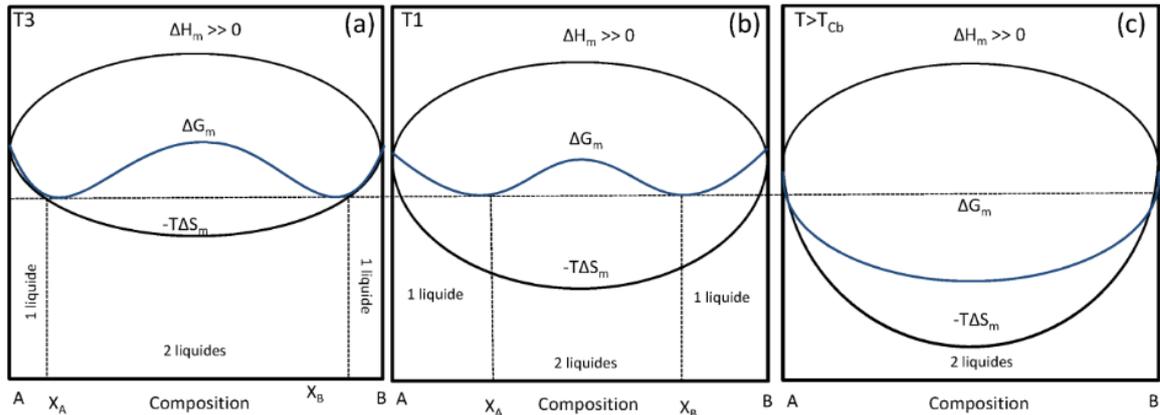


Figure 7 - Variation de ΔG_m , ΔH_m et $-T \cdot \Delta S_m$ en fonction de la composition d'un système binaire, à 3 températures différentes. Les températures T_3 et T_1 sont inférieures à T_{cb} , tandis que la température T est supérieure à T_{cb} [45].

Lorsque la température diminue, $T \cdot \Delta S_m$ devient de plus en plus négligeable devant ΔH_m , jusqu'à atteindre une température telle que ΔG_m s'annule. Cette température se nomme température critique de solution supérieure T_{cb} (« Upper Critical Solution Temperature » ou « Upper Consolute Temperature »), et correspond à la valeur maximum de température pour laquelle un système peut subir une séparation de phase ($T_{crit} \leq T_{cb}$). Finalement, quand la température continue de diminuer, le terme entropique devient de plus en plus négligeable et ΔG_m devient positif avec la présence de deux minima (Figure 7b et 7c).

La connaissance des deux valeurs pour lesquelles ΔG_m s'annule à une température donnée permet alors de définir la zone d'immiscibilité du système en fonction de la composition, comprise ici entre les points A et B du schéma sur la Figure 8a pour une température $T_1 (< T_{cb})$. La température T_1 correspond donc à la température critique T_{crit} du mélange défini par le point A et du mélange défini par le point B sur la Figure 8b. La connaissance de ces minima à toutes les températures permet ensuite de définir le dôme d'immiscibilité du système représenté en vert.

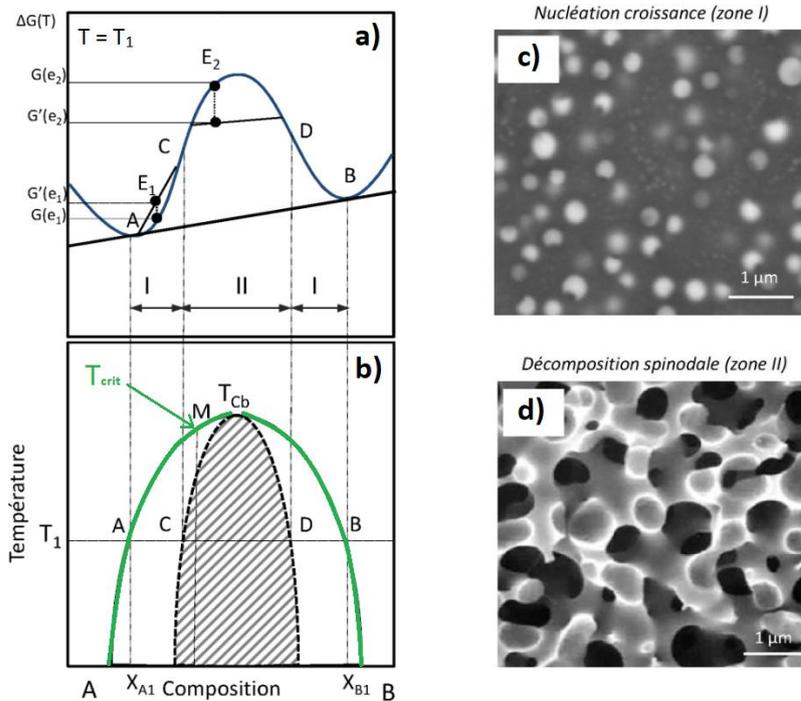


Figure 8 - a) Evolution de $\Delta G_m(T)$ à une température $T_1 < T_{cb}$ et b) dôme d'immiscibilité d'un système binaire AB en fonction de la composition, dont le sommet se trouve à une valeur $T = T_{cb}$. La limite du dôme donne la valeur T_{crit} d'une composition donnée. c) Image MEB d'une morphologie binodale observée pour verre SBN contenant de l'oxyde de molybdène. d) Image MEB d'une morphologie spinodale pour un verre contenant de l'oxyde de zirconium [45].

On remarquera d'ailleurs que cette zone s'élargie au fur et à mesure que T diminue. L'étude de la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs quant à elle, permet de définir une frontière à l'intérieur du dôme principal, celle-ci étant délimitée par les points d'inflexion C et D pour la température T_1 .

Dans les zones non hachurées (AC et DB), la séparation de phase est binodale (Figure 8c), c'est-à-dire que l'on se retrouvera en présence de nodules en suspension dans une matrice percolante et continue. C'est ce type de mécanisme (nucléation/croissance) que l'on retrouve pendant la cristallisation hétérogène lors de l'élaboration d'une vitrocéramique [7]. Les nodules sont généralement isolés les uns des autres dans la matrice, bien qu'il existe des cas où ceux-ci coalescent pour former une phase continue quand leur fraction volumique est importante [46–48]. Les verres dont la composition tombe dans la zone hachurée (CD), vont subir quant à eux une séparation de phase spinodale (Figure 8d). Dans ce cas, deux phases vitreuses percolantes vont progressivement « apparaître » et se différencier l'une de l'autre en composition. La structure du matériau résultant sera alors comparable à un enchevêtrement de deux verres différents. C'est ce type de séparation de phase qui est obtenu lors du traitement thermique des verres Vycor®.

Un autre exemple de donne d'immiscibilité est donné dans la Figure 9 pour le système binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Cette figure montre que la morphologie obtenue lors d'un traitement thermique dépend à la fois de la composition initiale du verre, ainsi que de la température de l'échantillon.

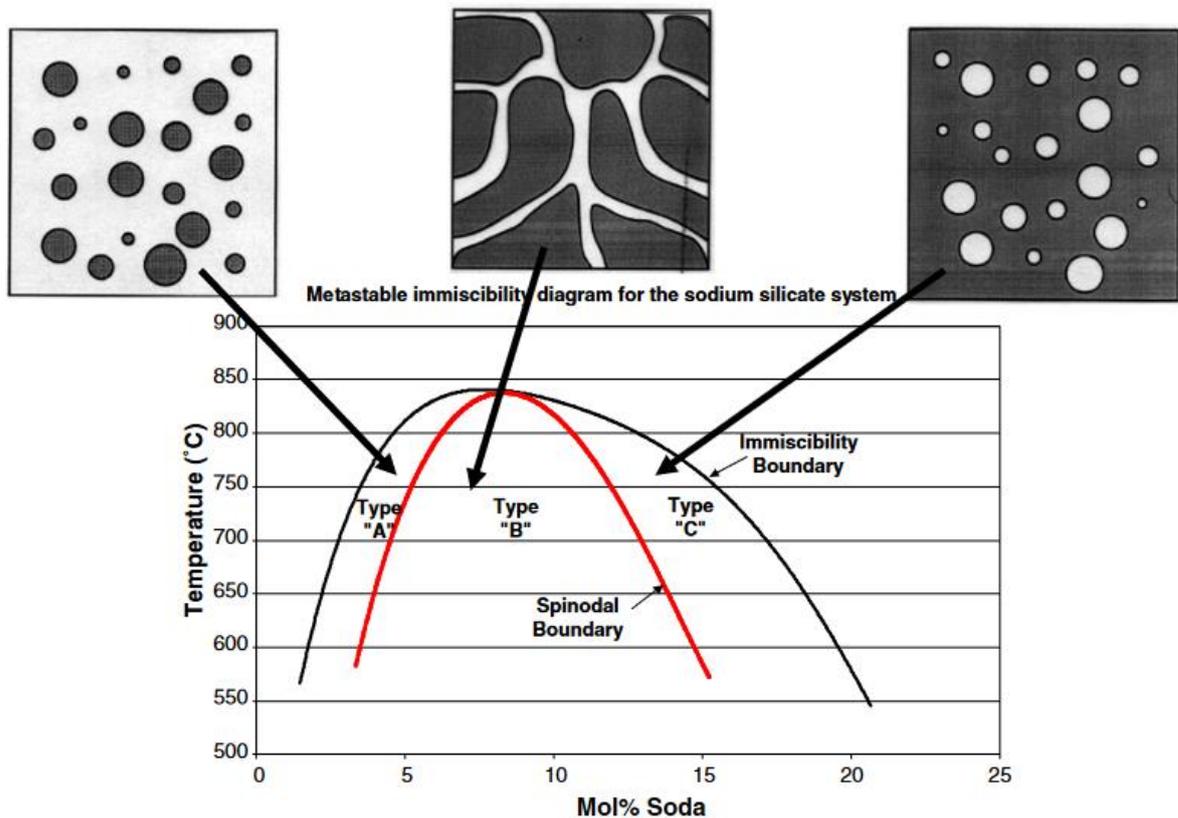


Figure 9 - Dôme d'immiscibilité du système binaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [49].

Maintenant, la connaissance seule de ces diagrammes ne permet pas de prédire avec exactitude la microstructure finale d'un verre ou d'une fonte après un traitement thermique de séparation de phase. Comme nous l'avons dit précédemment, cette dernière est également impactée par les différentes cinétiques de chauffe (ou de refroidissement), ce qui fait que la microstructure aura amplement le temps d'évoluer tant que le matériau sera à une température permettant la diffusion d'espèces chimiques (typiquement entre T_g et T_{crit}). Il se peut également qu'une séparation de phase spinodale donne lieu à une structure devenant binodale, si tant est qu'on lui donne suffisamment de temps pour que cela arrive. Des séparations de phases secondaires peuvent également se produire dans une des deux phases créées, rajoutant encore de la complexité sur l'étude de la morphologie et de la cinétique globale du système. Il est donc crucial de considérer le paramètre « temps » avec autant d'importance que le paramètre « température » pour pouvoir pleinement comprendre l'évolution de la microstructure d'un verre lors du processus de séparation de phase.

3.2. Cinétique de séparation de phase

Historiquement, l'étude de la cinétique de séparation de phase s'est faite par la diffusion des rayons X aux petits angles (« Small Angle X-Ray Scattering » SAXS) ou par la microscopie électronique [46,50–52]. Le problème de la démixtion dans les systèmes borosilicatés réside dans le fait qu'elle peut survenir rapidement, à des échelles sub-micrométriques, et ce même lors du refroidissement rapide d'une fonte homogène. Les verres obtenus sont alors optiquement transparents mais peuvent tout de même présenter des hétérogénéités nanométriques qui vont modifier leurs propriétés physico-chimiques [30,35,43,44].

Plusieurs lois thermodynamiques existent pour tenter de prédire la cinétique de séparation de phase, celle-ci étant majoritairement pilotée par les processus de diffusion des espèces chimiques lors de la démixtion. La séparation de phase résulte de fluctuations locales de densité au sein du liquide homogène qui amènent à l'apparition d'un gradient de diffusion (de concentration) d'espèces. Pour qu'une démixtion binodale ait

lieu, il faut que l'énergie libre de Gibbs soit minimisée pour permettre la formation d'un germe qui pourra ensuite croître en nodule avec un transport de matière dans le sens du gradient de concentration. Au contraire, l'amorce d'une séparation de phase spinodale est un phénomène spontané et métastable qui donne lieu à un transport de matière dans le sens opposé au gradient de concentration [45].

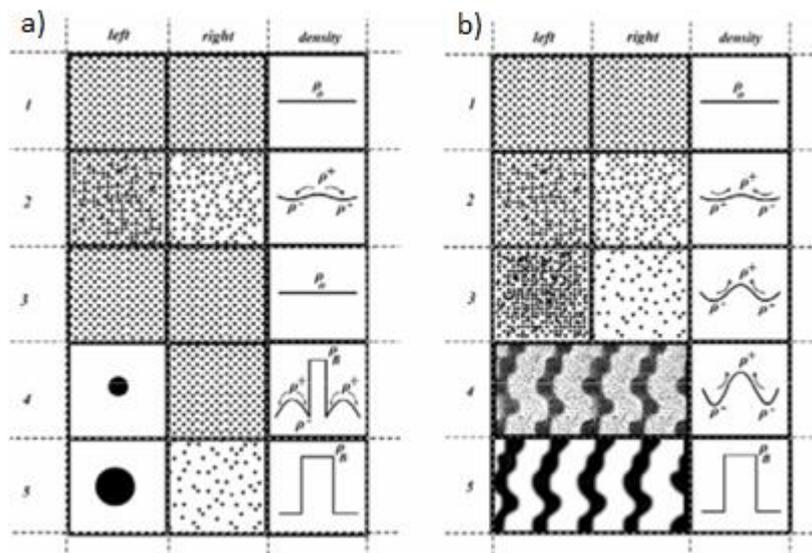


Figure 10 - Schématisation des modes de diffusion en jeu lors de la séparation de phase (en 5 étapes) a) binodale et b) spinodale [53].

Le schéma de la Figure 10 représente les fluctuations de concentration C d'un élément dans un liquide (deux premières colonnes) et la fluctuation de densité au sein du liquide (dernière colonne) pour les deux modes de séparation de phase (Figure 10a binodale, Figure 10b spinodale), représentées en 5 étapes. La première étape représente une fonte homogène où aucun gradient de concentration n'est présent. Ensuite, une fluctuation locale de densité mène à l'enrichissement d'un élément dans une zone (colonne « left ») et son appauvrissement dans l'autre (colonne « right »). L'étape 3 devient différente en fonction du type de séparation de phase :

- dans le cas d'une séparation de phase par nucléation croissance (binodale), le mode de diffusion est dit « down-hill » car le système est stable et retourne à un état d'équilibre (homogène). Ceci est valable jusqu'à ce que la température soit suffisamment basse pour minimiser l'énergie libre de Gibbs, auquel cas les nuclei peuvent se former dans une matrice (étape 4) qui va progressivement s'appauvrir en éléments dont les nodules vont se nourrir jusqu'à atteindre un équilibre (étape 5). La frontière entre les deux phases est dans ce cas bien délimitée et la composition des nodules évoluera peu.
- la séparation de phase spinodale présente un mode de diffusion « up-hill », où cette fois-ci les fluctuations locales de densité dans la fonte métastable engendrent des transports de matières opposés au gradient de concentration (étape 3) qui vont participer à la création progressive de deux phases distinctes (étape 4) dont les compositions vont toutes deux évoluer avant d'atteindre un équilibre (étape 5). La frontière entre les deux phases, au début presque inexistante, devient de plus en plus démarquée à mesure que la démixtion avance.

Lors de l'étape initiale d'une séparation de phase binodale, la matrice est saturée en éléments qui vont enrichir les nodules lors de leur formation. Leur rayon croît en fonction de la racine carrée du temps \sqrt{t} par un mécanisme de diffusion « longue » distance jusqu'à atteindre l'équilibre (étape 5 Figure 10a). Cette première étape peut durer entre quelques secondes et une dizaine d'heures [41,54–56]. S'en suit une étape de vieillissement (« coarsening ») où le système minimise son énergie en limitant les interfaces entre

les phases, qui peut durer cette fois-ci des centaines d'heures [55,57]. Cela se traduit par une augmentation progressive de la taille moyenne des nodules et une diminution de leur nombre, sans variation de leur fraction volumique totale ni de leur composition. L'évolution de la taille des nodules peut être prédite par la théorie de Lifshitz–Slyozov–Wagner selon deux cas de figure [58,59] :

- les nodules sont dispersés, les plus petits domaines vont alors se dissoudre pour venir alimenter les plus gros par un mécanisme de diffusion (mûrissement d'Ostwald). Le rayon évolue alors en fonction de la racine cubique du temps $\sqrt[3]{t}$.
- les nodules sont suffisamment proches pour que leurs interfaces soient en contact, leur croissance va être imposée par les vitesses de réaction de surface. Le rayon évolue ici en fonction de la racine carrée du temps \sqrt{t} .

Une description des premières étapes de la séparation de phase spinodale a été proposée Cahn et Hilliard en définissant une fonction d'énergie libre F , dérivée de la loi de diffusion de Fick [60] :

$$F = \int [f(c, \vec{r}) + K[\nabla c(\vec{r})]^2] d\vec{r} \quad (\text{Equation 3})$$

avec $f(c, \vec{r})$ la densité d'énergie libre du système homogène en fonction de la composition c et d'un vecteur de position \vec{r} , et $K[\nabla c(\vec{r})]^2$ la contribution du gradient de composition à l'énergie libre.

L'équation de diffusion linéaire de Cahn et Hilliard a été résolue dans le cas de systèmes isotropes par la méthode de Fourier [50]. La transformée de Fourier $\eta(k, t)$, qui est fonction du nombre d'ondes k de l'onde de composition (« composition wave ») à un instant t , doit satisfaire la relation exponentielle :

$$\eta(k, t) = \eta(k, 0) \cdot \exp(R(k) \cdot t) \quad (\text{Equation 4})$$

où $R(k)$ est un facteur d'amplification tel que :

$$R(k) = -D \cdot k^2 \left(1 - \frac{k^2}{k_c^2} \right) \quad (\text{Equation 5})$$

avec k_c un nombre d'onde critique tel que $R(k_c) = 0$.

Ces deux équations montrent que l'amplitude de l'onde de composition évolue de manière exponentielle avec le temps ; l'amplitude augmente lorsque $k < k_c$ et tend vers 0 lorsque $k > k_c$.

4. Conductivité ionique dans les verres d'oxydes

Les techniques les plus répandues pour étudier la séparation de phase dans les verres d'oxydes sont les microscopies électroniques à balayage ou transmission (SEM/TEM), ainsi que la microscopie à force atomique (AFM) [30,61,62]. Elles permettent d'obtenir des informations sur la morphologie obtenue mais aussi, dans une certaine mesure, la composition des différentes phases, leur cristallinité et certaines propriétés (mécanique, électrique, ...). Le SAXS est très utile pour étudier l'aspect cinétique de séparation de phase comme nous l'avons vu précédemment. Les techniques de spectroscopie RMN, (micro-)Raman et infrarouge, sont également employées pour tenter de décrire la structure des phases séparées et l'impact des traitements thermiques [19,63–65].

Plus récemment, la séparation de phase dans des fontes SBN contenant de l'oxyde de molybdène a pu être mise en évidence grâce à l'étude de leur rhéologie en température [39,41]. La démixtion exerce en effet

une influence sur la diffusion des différentes espèces dans la fonte qui a pu être détectée via des changements de comportement de la viscosité. La spectroscopie d'impédance électrique, la technique au centre de ces travaux, permet également de suivre les effets de la séparation de phase en température puisque la diffusion des cations mobiles au sein du réseau vitreux est très sensible à leur environnement. Dans la littérature, les études d'impédance en lien avec une séparation de phase sont généralement réalisées en partant de verres trempés puis chauffés jusqu'à des températures relativement faibles, entre les températures T_g et T_{crit} , afin d'induire d'une séparation de phase. L'influence de la démixtion est étudiée *ex situ* sur des verres après traitement thermique en comparaison du verre parent [34,66,67], ou alors de manière *in situ* pendant que le traitement thermique a lieu [68–71].

La partie originale de cette thèse repose ainsi sur l'étude *in situ* des propriétés électriques de verres SBN depuis l'état fondu (1400 °C) jusqu'à l'état vitreux ($T < T_g$), en fonction de la composition et de la fréquence. Induire une séparation de phase par le refroidissement d'une fonte homogène, plutôt que depuis un système susceptible d'être hétérogène, permet de caractériser les étapes initiales de la démixtion. A notre connaissance, c'est la première fois, dans la littérature, que la séparation de phase a été mise en évidence pendant le refroidissement continu d'une fonte à l'aide de la spectroscopie d'impédance dans une aussi large gamme de température.

Dans cette dernière partie d'introduction, nous allons définir les notions de conductivité ionique au sein des verres d'oxydes et la manière dont celle-ci évolue en fonction de la température et de la fréquence, les différentes représentations des grandeurs liées à celle-ci, ainsi que l'influence que peut avoir la séparation de phase sur les propriétés électriques de ces matériaux.

4.1. Dépendance en température

Dans la majorité des cas, les verres d'oxydes sont de mauvais conducteurs électriques à température ambiante. En effet, les ordres de grandeur de la conductivité de tels matériaux vont de 10^{-12} jusqu'à 10^{-5} S/cm, ce qui les classent, dans la majorité des cas, dans la catégorie des isolants électriques (Figure 11).

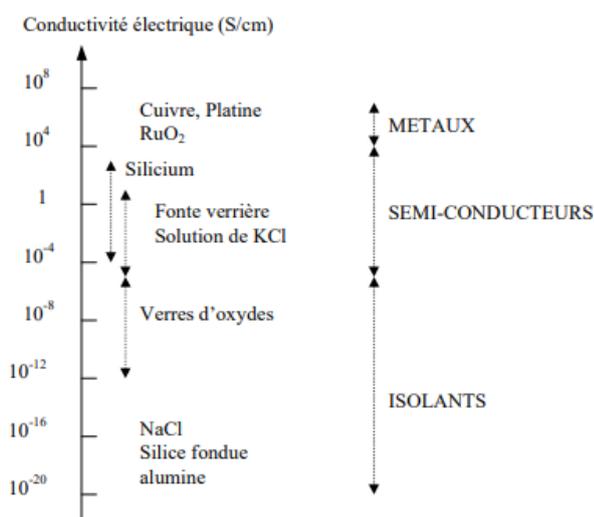


Figure 11 – Ordre de grandeur de la conductivité électrique de quelques matériaux solides ou liquides [72].

De manière générale, les verres d'oxydes ont une bande de valence complète et stable avec une bande interdite trop élevée pour permettre facilement la création d'électrons libres susceptibles de participer à une quelconque conduction électronique. La conductivité a alors pour origine la diffusion d'espèces chimiques chargées, de cations (alcalins, alcalino-terreux) ou d'anions (F^- , O^{2-} ,...), qui vont pouvoir se déplacer, sous l'effet d'un champ électrique ou d'un gradient de diffusion chimique, entre différents sites

favorables énergétiquement [73]. Ainsi, les verres d'oxydes sont généralement des conducteurs ioniques dont les propriétés électriques sont directement liées à la mobilité des espèces au sein du réseau vitreux.

Dans le cas de notre systèmes $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, c'est le sodium (Na^+) qui est le moteur de la conduction puisqu'il est l'espèce la moins liée au réseau vitreux ; ceci est dû à son rôle de modificateur de réseau, ou de compensateur de charge du tétraèdre BO_4^- . Le mécanisme privilégié est celui de sauts ioniques sur de longues distances entre différents « trous » dans la structure du verre, qui peuvent s'apparenter aux lacunes ou défauts ponctuelles des solides cristallins. La conductivité ionique est également thermiquement activée, c'est-à-dire que l'augmentation de la température favorise la diffusion des cations au sein du réseau et donc accroît la conductivité σ . De manière générale, la conductivité d'un ion i peut s'écrire selon l'équation suivante [73,74] :

$$\sigma_i = n_i \cdot \mu_i \cdot q_i \quad (\text{Equation 6})$$

où n_i , μ_i et q_i représentent respectivement la densité volumique, la mobilité et la charge électrique des porteurs de charge mobiles, avec $q_i = e$ pour un cation de sodium. La densité volumique de charges est thermiquement activée, et donc seulement une fraction de tous les cations présents va avoir l'énergie requise pour pouvoir diffuser. Cette tendance suit une loi d'Arrhenius telle que :

$$n_i = N_i \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Equation 7})$$

où N_i correspond à la densité volumique totale de porteurs de charge, E_c l'énergie nécessaire à la création d'une mole de porteurs de charge mobiles (J), et k_B ($= 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) la constante de Boltzmann.

La mobilité ionique, également thermiquement activée, est directement liée au coefficient de diffusion D_i de l'espèce considérée, ces deux grandeurs étant reliées, dans le cas le plus simple, par la relation de Nernst-Einstein. La mobilité μ_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) s'exprime alors selon l'équation suivante :

$$\mu_i = \frac{q_i}{k_B T} \cdot (1 - c_i) \cdot \lambda_i^2 \cdot \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Equation 8})$$

où c_i représente la concentration de sites occupés par l'ion mobile, λ_i la distance moyenne de sauts (cm), $\nu_{0,i}$ la fréquence de sauts, et E_m l'énergie de migration d'une mole d'ion (J).

En regroupant les trois équations précédentes, on arrive à une description macroscopique de la conductivité en fonction de la température, simplifiée de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Equation 9})$$

Cette dernière équation représente la loi d'Arrhenius, où l'énergie $E_a = E_c + E_m$ correspond à l'énergie d'activation de conduction mesurée macroscopiquement (J) et A (S.K.cm^{-1}) est un facteur pré-exponentiel tel que :

$$A \propto N_i \cdot \frac{q_i}{k_B} \cdot (1 - c_i) \cdot \lambda_i^2 \cdot \nu_{0,i} \quad (\text{Equation 10})$$

Ces deux paramètres A et E_a (Equation 9) peuvent être déterminés expérimentalement en traçant l'évolution de $\ln(\sigma \cdot T)$ en fonction de $1/T$ (diagramme d'Arrhenius), qui représente alors une droite de pente $-E_a/k_B$ avec une ordonnée à l'origine égale à $\ln(A)$. Cette loi décrit de façon très satisfaisante la conductivité de la plupart des verres conducteurs ioniques jusqu'à la température T_g .

Une fois la transition vitreuse atteinte, la mobilité du réseau n'est plus négligeable devant celle du sodium, et il apparaît alors un mécanisme coopératif où le déplacement des cations Na⁺ en est facilitée. Cet effet donne lieu à une augmentation plus importante de la conductivité en fonction de la température que celle prédite par la loi d'Arrhenius. L'évolution n'est plus linéaire dans un diagramme d'Arrhenius, et est très bien décrite par une loi phénoménologique dite VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) dont la formule est la suivante [75–77] :

$$\sigma = \frac{A_{VFT}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{VFT}}{k_B \cdot (T - T_0)}\right) \quad (\text{Equation 11})$$

T_0 (K) correspond ici à une température idéale de transition vitreuse strictement supérieure à T_g [78]. E_{VFT} (J) correspond à une pseudo énergie d'activation qui n'est pas directement comparable avec celle donnée par une loi d'Arrhenius, et dont le lien avec les propriétés du milieu conducteur n'est pas évident. Le paramètre A_{VFT} est un facteur pré-exponentiel de la loi VFT.

Finalement, et en première approche, en étudiant l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température d'un verre en partant de l'état fondu, on verrait dans un premier temps une évolution de type VFT, suivie d'un point d'inflexion correspondant à la température de transition vitreuse lors du « durcissement » de la fonte, et enfin une évolution de type Arrhenius, cette fois-ci à l'état solide. Ce type de comportement se manifeste pour la plupart des verres conducteurs ioniques si tant est que la fonte reste homogène lors de son passage de l'état liquide à l'état liquide surfondu, et enfin, à l'état solide (verre) [12,72,79]. Les fours utilisés pour la mesure de la conductivité en température par spectroscopie d'impédance électrique ont en effet des vitesses de refroidissement plutôt faibles (de l'ordre de la dizaine de °C/min), ce qui implique, pour certains systèmes, une cristallisation ou une séparation de phase impossible à éviter.

Comme nous l'avons vu, les énergies d'activation déterminées par les mesures de conductivité sont des énergies macroscopiques qui découlent directement de phénomènes de diffusion à l'échelle atomique. Dans la partie suivante, nous allons présenter quelques modèles qui ont été proposés pour pouvoir interpréter les mécanismes de conduction dans les verres ; l'intérêt principal est de pouvoir expliquer, voire prédire, les évolutions des énergies d'activation en fonction de la température et de la composition.

4.2. Mécanismes de conduction ionique

De manière schématique, le mécanisme de conduction privilégié dans les verres d'oxydes se fait par des sauts de longues distances des cations mobiles au sein du réseau vitreux, à travers des sites favorables énergétiquement. Ces sites peuvent être l'environnement de liaisons NBO ou bien de tétraèdres BO₄⁻ dans le cas de notre système SBN, dont la charge électrique est localement négative. Un site occupé par un cation est appelé défaut, tandis qu'un site libre est plutôt appelé lacune (ou trou). Le mécanisme de conduction se fait alors par sauts successifs d'un cation mobile à travers des lacunes présentes dans le réseau vitreux.

Le système au repos est électriquement neutre car la probabilité de sauts ioniques est identique dans toutes les directions de l'espace. Toutefois, lors de l'application d'un champ électrique, la barrière d'énergie que doit franchir un cation pour pouvoir sauter vers une lacune est minimisée dans la direction du champ. Les cations qui participent à la conduction sont ceux qui réaliseront des sauts « directs » dans cette direction privilégiée. Cette barrière d'énergie à franchir pour qu'un saut ionique réussisse est liée à l'énergie nécessaire pour que le cation s'extrait de son défaut, mais aussi à l'énergie requise pour qu'il accède à une lacune. Les modèles suivants proposent différents mécanismes pour tenter de quantifier ces différentes énergies.

4.2.1 Modèle des électrolytes forts

Ce modèle est le premier à avoir été proposé pour décrire les mécanismes de conduction au sein de la structure d'un verre, par Anderson et Stuart sur différents silicates [80]. Dans ce modèle, on suppose qu'il y a un nombre constant de sites accessibles aux porteurs de charge lors de leur déplacement, indépendamment de la concentration en alcalins. L'énergie d'activation de conduction est alors définie comme la somme de deux composantes $E_\sigma = E_b + E_s$.

Le terme E_b correspond à l'énergie électrostatique nécessaire pour qu'un cation soit extrait de son site, et prend en compte les interactions et forces de répulsions entre lui et son environnement local. Ce terme s'écrit de la façon suivante :

$$E_b = \frac{1}{\gamma'} \left(\frac{z_i \cdot z_o \cdot e^2}{r_i + r_o} - \frac{z_i \cdot z_o \cdot e^2}{\frac{\lambda_i}{2}} \right) \quad (\text{Equation 12})$$

où γ' est un paramètre de covalence qui peut être assimilé à la constante diélectrique du matériau, $z_i \cdot e$ la charge électrique du cation avec r_i son rayon ionique, et $z_o \cdot e$ la charge de l'oxygène non-pontant de rayon r_o lié à ce cation.

Le terme E_s , quant à lui, est l'énergie de déformation qu'induit le passage du cation d'un site à un autre et peut s'écrire :

$$E_s = 4\pi G r_i (r_i - r_d) \quad (\text{Equation 13})$$

avec G le module de cisaillement et r_d le rayon de la cavité sphérique nécessaire au passage du cation.

Cette théorie a par la suite été reprise et généralisée par Elliott, qui a proposé une description plus rigoureuse des termes E_b et E_s avec notamment le fait que les cations sont présents dans des sites tétraédriques ou octaédriques, et qu'ils traversent forcément une surface triangulaire constituée de trois oxygènes (pontants ou non-pontants) [81,82].

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'influence de la concentration en alcalins dans le réseau vitreux, qui pourtant modifie de manière sensible l'énergie d'activation du transport des cations. Il permet néanmoins de prédire correctement E_σ pour des verres avec un faible taux d'alcalin et également d'expliquer les différences d'énergie d'activation obtenues expérimentalement en fonction de la nature du cation.

4.2.2 Modèle des électrolytes faibles

Le modèle des électrolytes forts se base sur une description microscopique du déplacement des porteurs de charge sous forme ionique pour remonter ensuite aux énergies d'activation observées de manière macroscopique. Ravaine et Souquet ont proposé un modèle plutôt basé sur la thermodynamique, appelé modèle des électrolytes faibles, en considérant les modificateurs comme des électrolytes faiblement dissociés et dont l'équilibre de dissociation peut s'écrire [83] :



M_2O représente alors un site normalement occupé où les cations sont bloqués et ne participent pas à la conduction, M^+ représente un cation monovalent en position interstitielle apte à se déplacer, et OM^- correspond à un site cationique vacant. En appliquant la loi d'action des masses, on peut alors définir une constante de dissociation K telle que :

$$K = \frac{[M^+]. [OM^-]}{a_{M_2O}} \quad (\text{Equation 15})$$

avec $[M^+] = [OM^-]$ la concentration en ions dissociés et a_{M_2O} l'activité thermodynamique de M_2O . Dans ce cas, on considère que les cations mobiles participant à la conductivité sont ceux qui sont dissociés, sachant que $[M^+]$ varie avec la température. En reprenant l'Equation 7 et en l'intégrant dans l'Equation 6, on peut alors exprimer la conductivité des porteurs de charge de la manière suivante :

$$n_i^+ = [M^+] = (K \cdot a_{M_2O})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \sigma_i = (K \cdot a_{M_2O})^{\frac{1}{2}} \cdot \mu_i \cdot q_i \quad (\text{Equation 16})$$

Dans ce cas, on attribue les variations de la conductivité en fonction de la température à la concentration de porteurs de charge, plutôt qu'à la mobilité de ceux-ci [84]. Ce modèle a ensuite été développé davantage pour donner une description microscopique des mécanismes de conduction [85]. Pour des concentrations en alcalin C_i supérieures à 10% atomique, les sites cationiques sont suffisamment proches pour qu'un cation quittant un site normal puisse sauter sur un site voisin déjà occupé et se mette en position interstitielle, créant alors l'équivalent d'un « défaut ». Ainsi, la concentration de cations mobile C_i^+ (liée à la densité de porteurs de charge n_i^+) peut s'écrire de la façon suivante :

$$C_i^+ = C_i \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{2k_B T}\right) \quad (\text{Equation 17})$$

où $\Delta G_f = \Delta H_f - T \cdot \Delta S_f$ correspond à la variation d'énergie libre de formation d'un défaut.

Puis, lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, la migration des défauts se fait de façon privilégiée dans la direction du champ électrique. La mobilité μ_i^+ des cations s'exprime en fonction de la variation d'enthalpie de migration ΔH_m , qui représente l'énergie nécessaire au cation pour sauter d'une position interstitielle à un site voisin :

$$\mu_i^+ = \frac{F}{RT} \cdot \frac{\lambda^2}{6} \cdot \nu_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{2k_B T}\right) \quad (\text{Equation 18})$$

avec F la constante de Faraday et R la constante des gaz parfaits. Ce qui donne alors une expression de la conductivité d'un conducteur ionique avec un seul type de cation porteur de charge i :

$$\sigma^+ = F \cdot C_i^+ \cdot \mu_i^+ = \frac{F^2 \lambda^2}{6RT} \cdot C_i \cdot \nu_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k_B}\right) \exp\left(\frac{-\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m}{k_B T}\right) = \frac{A^+}{T} \exp\left(\frac{-\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (\text{Equation 19})$$

On retrouve alors une forme similaire à la loi d'Arrhenius vue précédemment (Equation 9). C'est cette relation qui est généralement proposée pour décrire la dépendance en température des conducteurs ioniques vitreux, ou même cristallins.

4.2.3 Notion de volume libre pour les hautes températures

Lorsque la température est haute, le réseau vitreux devient suffisamment mobile pour contribuer à la migration des cations. A la conductivité donnée par les modèles précédents est associée une contribution supplémentaire liée au réseau, qui fait appel à la théorie du volume libre. Dans le cas des verres, on suppose qu'un cation vibrant dans une « cage » constituée par son environnement local peut diffuser si un vide de taille supérieure à un volume libre critique v_f^* apparaît [86]. Le volume libre moyen que peut prendre le réseau augmente avec la température, et un volume critique peut être atteint à partir de la température T_0 évoquée précédemment dans le cas de la loi VFT (Equation 11). Quand $T > T_0$, la

conduction peut se faire alors soit de manière « normale » par saut de cations avec une probabilité $P_1 = \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)$, soit par diffusion liée à l'apparition d'un volume libre suffisamment important avec une probabilité P_2 qui s'exprime :

$$P_2 = \exp\left(\frac{-v_f^*}{v_0 \alpha_f (T - T_0)}\right) = \exp\left(\frac{-B}{k_B (T - T_0)}\right) \quad (\text{Equation 20})$$

avec v_0 le volume libre à la température T_0 , α_f le coefficient d'expansion thermique du volume libre, la grandeur $v_0 \alpha_f (T - T_0)$ qui correspond au volume libre moyen, et finalement le coefficient B qui représente l'énergie d'activation correspondant à ce mécanisme.

L'expression de la conductivité en fonction de la température s'exprime comme une somme de ces deux probabilités, de sorte que la probabilité totale devient : $P = P_1 + P_2(1 - P_1)$. Après modification de l'Equation 19, l'expression générale pour la conductivité électrique s'écrit alors :

$$\sigma^+ = \frac{A^+}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2k_B T}\right) \left[\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{B}{k_B (T - T_0)}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)\right) \right] \quad (\text{Equation 21})$$

En supposant que c'est le mécanisme participatif qui est dominant aux hautes températures [74], la conductivité s'exprime finalement selon la relation suivante :

$$\sigma^+ = \frac{A^+}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{2k_B T}\right) \exp\left(\frac{-B}{k_B (T - T_0)}\right) = \frac{A_{VFT}}{T} \exp\left(\frac{-E_{a,VFT}}{k_B (T - T_0)}\right) \quad (\text{Equation 22})$$

Toutefois, si cette théorie explique l'origine de la loi VFT, elle reste assez controversée et ne permet pas pour le moment d'interpréter avec exactitudes les pseudo énergies d'activations mesurées par conductivité, et encore moins de faire des prédictions.

4.3. Dépendance en fréquence

La conductivité ionique directe σ_{dc} (à longue distance) et l'énergie d'activation ne sont pas les seules données accessibles et riches d'informations à étudier lors de la caractérisation des verres et fontes par spectroscopie d'impédance. En effet, l'étude de la conductivité en fonction de la fréquence peut aussi apporter des informations supplémentaires sur l'environnement du cation migrateur, notamment à une échelle plus locale. En présence d'un champ électrique sinusoïdal de pulsation variable $\omega = 2 \cdot \pi f$ (f la fréquence), la conductivité s'écrit sous la forme complexe :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j \cdot \sigma''(\omega) \quad (\text{Equation 23})$$

La conductivité directe σ_{dc} due aux sauts cationiques à longue distance correspond à la partie constante (ou plateau) de la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\omega)$. Au-delà d'une certaine valeur de la fréquence, que l'on notera ω_0 , $\sigma'(\omega)$ commence à augmenter et on entre alors dans le domaine dit dispersif (relaxationnel). Dans ce domaine, les cations n'arrivent plus à suivre correctement les variations du champ électrique ce qui engendre un retard de phase entre le signal d'entrée et le signal de sortie. Les sauts se produisent alors sur de courtes distances, les porteurs de charge étant confinés dans des puits de potentiel créés par les charges à l'échelle du nanomètre [87].

La Figure 12 ci-dessous illustre bien ces deux mécanismes dans le cas d'un verre de borosilicate de sodium (37,5 SiO₂ – 37,5 B₂O₃ – 25 Na₂O en %mol), où l'on voit également que la relaxation est dépendante de la température et se décale vers les plus hautes fréquences lorsque T augmente. Comme évoqué dans la partie précédente, une augmentation de la température favorise la mobilité des cations et donc leur vitesse

de diffusion, impliquant que des variations plus rapides du champ électrique sont nécessaires pour espérer observer la relaxation.

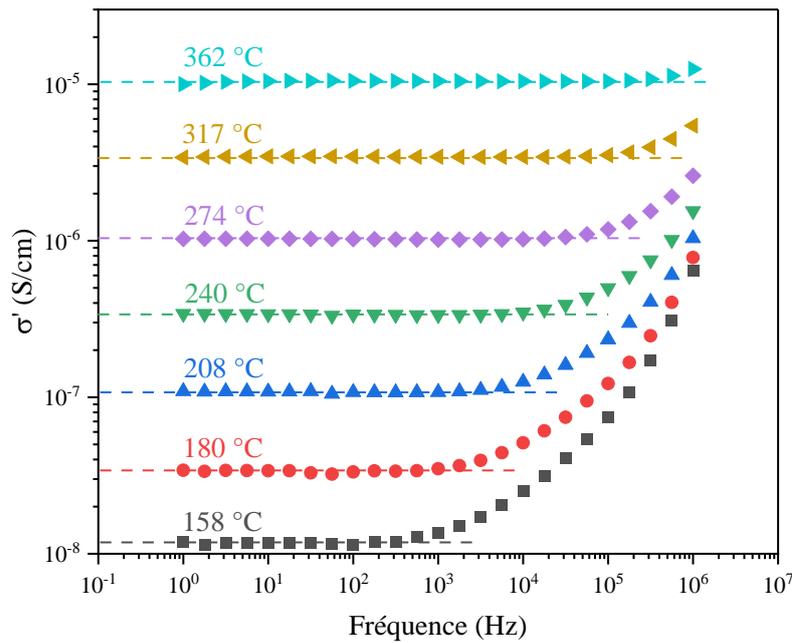


Figure 12 - Evolution de $\sigma'(f)$ d'un verre de borosilicate de sodium (37,5 SiO₂ – 37,5 B₂O₃ – 25 Na₂O en %mol). On observe des paliers (traits hachurés) qui correspondent à σ_{dc} , suivis d'une augmentation de $\sigma'(f)$ correspondant à la partie dispersive de la conductivité.

La partie réelle de la conductivité σ' peut alors s'écrire comme la somme de deux termes, l'un constant et l'autre variant avec la puissance n de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (\text{Equation 24})$$

avec σ_{dc} la conductivité électrique directe (ou statique) de l'échantillon à basse fréquence, et $A\omega^n$ étant le terme dépendant de la fréquence où l'exposant n est généralement compris entre 0 et 1. Cette loi, qui s'applique à une grande variété de conducteurs ionique (amorphe ou cristallins), a été proposée par Jonscher et porte le nom de la loi UDR « universal dielectric response » [88]. Ce type de relaxation peut aussi s'exprimer dans le domaine temporel par la fonction dite de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) qui fait appel à une fonction exponentielle étirée [89,90] :

$$\Phi(t) = \Phi(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (\text{Equation 25})$$

où τ est un temps de relaxation moyen qui peut s'exprimer comme l'inverse de la fréquence ω_0 (vue plus haut) et β est un coefficient variant entre 0 et 1, directement lié à l'exposant n de l'UDR ($\beta = 1 - n$). Rappelons que dans le cas simple où $\beta = 1$ (ou $n = 0$), on se retrouve en présence de la relaxation dite de Debye pour un système idéal, qui n'existe jamais en réalité [91].

A partir de la fonction KWW, on peut obtenir une expression de la conductivité électrique en fonction de la fréquence en passant par la permittivité diélectrique [92] :

$$\frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\sigma^*(\omega)}{j\omega\varepsilon_0} \quad (\text{Equation 26})$$

dans laquelle $1/\varepsilon^*(\omega)$ est relié à la fonction temporelle $\Phi(t)$ par l'équation :

$$\frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon'(\infty)} \left[1 + \int_0^\infty \frac{d}{dt} \Phi(t) e^{-j\omega t} dt \right] \quad (\text{Equation 27})$$

où ε_0 est la permittivité du vide et $\varepsilon'(\infty)$ la permittivité du matériau à une fréquence infinie. Cette dernière expression est directement liée au formalisme du module électrique :

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (\text{Equation 28})$$

qui est souvent utilisé pour décrire les propriétés diélectriques de conducteurs ioniques en fonction de la fréquence. L'utilisation du module électrique M^* , même si elle est contestée par quelques auteurs [93], a pour avantage de minimiser les contributions basses fréquences qui peuvent avoir lieu à cause de phénomènes de polarisation des électrodes (PE), phénomènes extrinsèques à l'échantillon comme nous le verrons plus loin.

4.4. Circuits équivalents

La méthode la plus courante pour simuler l'impédance complexe d'un verre (ou d'un matériau en général) consiste à utiliser des circuits électriques équivalents qui vont permettre de simuler les différentes grandeurs électriques du milieu étudié. Dans la pratique, on trace la partie réelle (R) de l'impédance complexe de l'échantillon en fonction de l'opposée de la partie imaginaire ($-X''$), la courbe ainsi obtenue est appelée digramme de Nyquist (ou diagramme Cole-Cole). Le circuit le plus simple pour simuler la réponse électrique d'un verre homogène dans ce type de diagramme consiste à mettre en parallèle une résistance idéale d'impédance $Z_R^* = R$ avec une capacitance idéale d'impédance $Z_C^* = 1/j\omega C$:

$$Z_{RC}^* = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (\text{Equation 29})$$

La réponse de ce circuit se présente comme un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses, de diamètre R et de sommet $1/RC$ qui correspond à une fréquence de relaxation $f_{RC} = 2\pi \cdot \frac{1}{RC}$ (Figure 13). Cela dit, le plus souvent, les points expérimentaux décrivent un arc de cercle, mais qui se trouve décentré avec le centre situé en dessous de l'axe des abscisses.

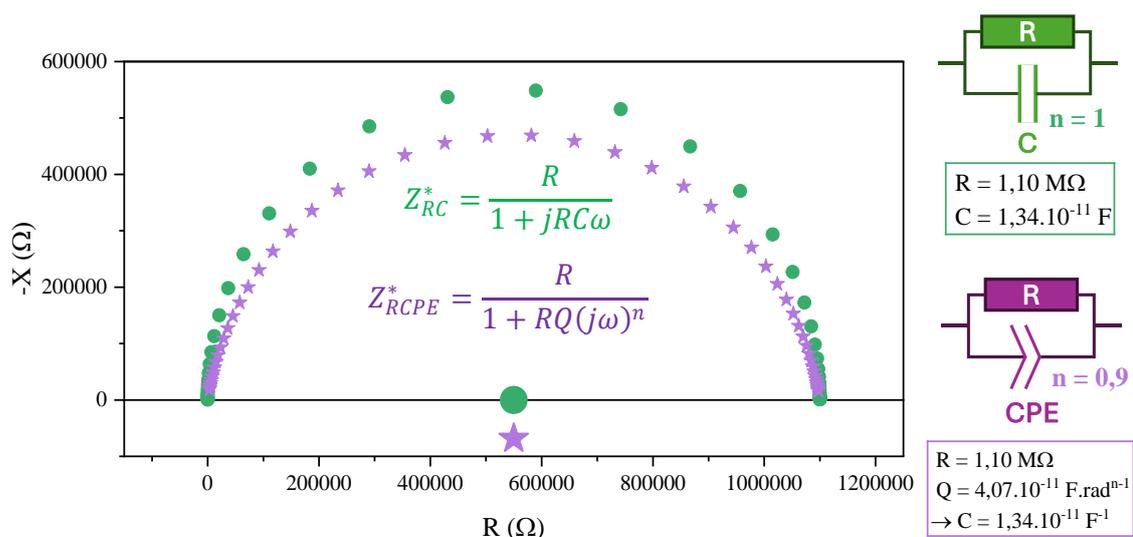


Figure 13 - Diagramme de Nyquist d'un circuit R/C (vert) et d'un circuit R/CPE (violet) avec le paramètre du CPE $n = 0,9$. Les deux circuits correspondent à une résistance $R = 1,10 \text{ M}\Omega$ en parallèle avec une capacitance idéale $C = 1,34 \cdot 10^{-11} \text{ F}$.

Pour décrire cet arc de cercle décentré, on peut substituer la capacité idéale par un élément CPE (« Constant Phase Element »), c'est-à-dire une capacitance non idéale d'impédance $Z_{CPE}^* = 1/Q(j\omega)^n$ où Q est la capacité « réelle » (en $F.rad^{1-n}$) et l'exposant n est un paramètre variant entre 0 et 1. L'impédance complexe de ce type de circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z_{RCPE}^* = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} \quad (\text{Equation 30})$$

avec la fréquence de relaxation $f_{RCPE} = 2\pi \cdot \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{n}}}$. Le lien entre C et Q est donné par la relation :

$$Q = C \cdot (\omega)^{1-n} \quad (\text{Equation 31})$$

où l'on remarque bien que dans le cas d'un condensateur idéal, c'est-à-dire pour $n = 1$, les deux grandeurs C et Q sont égales.

Dans un milieu hétérogène, l'impédance totale du matériau va être dépendante de la nature et de la géométrie des hétérogénéités présentes. Prenons le cas d'un verre ayant subi une séparation de phase amorphe de type binodale ; les changements liés à la conductivité seront dictés par la composition des deux phases, la taille des nodules formés et leur fraction volumique. Si la matrice s'enrichit en sodium, les cations diffuseront principalement à travers la matrice en évitant les nodules moins conducteurs. Ainsi, seule la matrice contribuera à l'impédance du matériau.

Dans le cas contraire, si la matrice s'appauvrit en sodium, les cations vont chercher à minimiser l'énergie liée au déplacement en traversant dès que possible les nodules alors enrichis en Na^+ . Il y a donc dans ce cas trois contributions allant modifier l'impédance du matériau ; celle de la matrice, celle des nodules, et les interactions liées à l'interface matrice-nodule. La réponse électrique pourra alors être modélisée par 3 circuits R//CPE disposés en série. Dans le meilleur cas, on verrait alors une suite de 3 demi-cercles dans un diagramme de Nyquist, avec chacun sa fréquence de relaxation propre et sa résistance.

De manière générale, les interfaces agissent comme des barrières à la diffusion d'espèces en créant une rupture entre les différents milieux conducteurs, ce qui exacerbe leur caractère capacitif, comparé à une contribution de type « bulk » [71,73,92,94]. Cependant, il arrive que les propriétés électriques des contributions soient trop proches pour pouvoir correctement les différencier. L'enjeu de la modélisation par circuits électriques équivalents est donc de trouver des indicateurs qui peuvent permettre de discriminer un système homogène d'un système hétérogène, et dans le meilleur des cas, de pouvoir simuler chaque contribution (correspondant à chaque phase) afin d'en observer l'évolution des paramètres en fonction de la température.

5. Etat de l'art

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons présenter quelques travaux bibliographiques portant sur la séparation de phase dans les verres d'oxydes, principalement par spectroscopie d'impédance (SI). Soulignons d'abord que dans la littérature, la majorité des recherches visant à mettre en évidence la séparation de phase par SI ont été réalisées à partir de verres trempés. Ces verres sont généralement analysés *ex situ* après des traitements thermiques proches de T_g pour induire une séparation de phase. D'autres investigations sont menées *in situ*, soit pendant le traitement thermique du verre, soit lors de son chauffage jusqu'à des températures proches de T_{crit} .

Lee *et al.* ont étudié la séparation de phase *ex situ* dans le système $SiO_2 - B_2O_3 - Li_2O$ sur une dizaine de compositions différentes, allant de 5 à 50 %mol de Li_2O en conservant un rapport molaire d'oxyde de

silicium et d'oxyde de bore égal à 1 [67]. Ces auteurs ont analysé par MEB et spectroscopie d'impédance à température ambiante des verres recuits pendant 2 h entre 600 et 700 °C. Ainsi, ils ont pu établir une corrélation entre la variation de la conductivité électrique des échantillons après traitement thermique et la morphologie obtenue. En effet, pour une teneur en alcalin inférieure à 9 %mol, une morphologie de type spinodale a été observée sur les échantillons recuits avec une prédominance d'une phase silicatée (résistive) en termes de fraction volumique. Dans ce même intervalle de composition, le traitement thermique n'a pas eu d'influence sur la conductivité électrique. Entre 10 et 15 %mol de Li₂O, les auteurs ont constaté une diminution de la conductivité des verres où une morphologie de type binodale a été mise en évidence, avec une phase riche en lithium (conductrice) isolée dans une matrice silicatée. Enfin, à des concentrations en alcalin supérieures à 20 %mol, une morphologie spinodale a de nouveau été observée avec cette fois-ci une prédominance de la phase riche en lithium. Dans ce dernier cas, le traitement thermique a eu pour effet d'augmenter la conductivité électrique des échantillons. Cette étude met en évidence deux paramètres influençant les propriétés électriques de verres sujets à la démixtion ; la continuité de la phase riche en porteurs de charge et sa fraction volumique. Lorsque la phase riche en lithium est discontinue, la conductivité diminue et est imposée par la matrice silicatée résistive. A l'opposé, la conductivité tend à augmenter lorsque la phase Li est continue, mais seulement à partir d'une certaine fraction volumique.

Prado *et al.* ont proposé une étude *in situ* de la séparation de phase par spectroscopie d'impédance d'un boro-alumino-silicate d'alcalin d'intérêt nucléaire, lors de traitements thermiques isothermes sur quelques heures [66]. Une diminution de la conductivité au cours du temps a été observée pendant des recuits réalisés à $T < T_g = 580\text{ °C}$, avec une tendance inverse lors des traitements effectués au-delà de la température de transition vitreuse. D'autre part, l'analyse par MET d'un verre de même composition recuit à 725 °C pendant 500 h a révélé une morphologie de type binodale pour cette composition. Ainsi, les auteurs ont suggéré que la diminution de la conductivité lors de la séparation de phase en dessous de T_g était due à l'apparition d'une matrice silicatée s'appauvrissant en sodium. Lors d'isothermes au-delà de la température T_g , la matrice s'enrichit en sodium cette fois-ci ce qui peut expliquer l'augmentation de la conductivité.

Par ailleurs, dans le cadre de sa thèse, Chevaucherie a étudié le développement de la séparation de phase d'un verre de borosilicate de sodium (60 SiO₂ – 35 B₂O₃ – 5 Na₂O en %mol) pendant le chauffage à la vitesse de 6,2 °C/h, de 300 à 650 °C [70]. L'auteure a observé l'apparition d'un nouvel arc de cercle sur le diagramme de Nyquist du verre à partir de 490 °C ($T_g = 440\text{ °C}$), qu'elle a attribuée au début de la démixtion. Elle a en outre modélisé l'impédance de l'échantillon par deux circuits R//CPE mis en série pour déterminer les propriétés électriques des deux contributions en fonction de la température. En montrant que la valeur de la fréquence de relaxation f_{RCPE} était directement dépendante de la quantité de porteurs de charge au sein du milieu, Chevaucherie a attribué la contribution de plus basse fréquence à la phase pauvre en sodium. Enfin, à partir de 600 °C, les deux contributions sont devenues indissociables en termes de propriétés électriques. L'auteure a associé ce phénomène au début de l'homogénéisation du réseau vitreux se produisant à l'approche de la température critique de l'échantillon ($T_{crit} = 750\text{ °C}$). Néanmoins, dans ces travaux, aucune analyse n'a été menée pour déterminer la morphologie de séparation de phase du verre.

Les études présentées ci-dessus montrent que la séparation de phase peut influencer, de façon notable les propriétés électriques des verres démixés. En revanche, très peu d'auteurs ont mis en évidence la séparation de phase par spectroscopie d'impédance lors du refroidissement du verre depuis l'état fondu.

Ehrt et Keding ont étudié les propriétés mécaniques, rhéologiques, électriques et optiques de quatre borosilicates de sodium susceptibles de démixer [79]. Les auteurs ont mesuré la conductivité électrique de

ces compositions par spectroscopie d'impédance entre 250 et 1450 °C, à l'aide de deux montages différents. Plus particulièrement, les mesures à haute température (entre 1000 et 1450 °C) dans la fonte ont été effectuées à l'aide d'un montage expérimental qui ne nécessite pas une calibration préalable des électrodes de mesure [95]. Dans ce type de montage, les électrodes sont des cylindres coaxiaux de diamètres différents, plongés dans la fonte. A une température donnée, l'impédance est mesurée entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur à différentes profondeurs de plongée pour, *in fine*, déterminer directement σ_{dc} (les détails sont donnés dans [95]). Cependant, cette méthode ne peut être utilisée que pour des fontes dont la viscosité est suffisamment faible ; il existe un intervalle d'environ 200 °C entre les valeurs de conductivité obtenues dans le verre et celles obtenues dans l'état fondu. En outre, les mesures doivent être acquises en isotherme. Enfin, les auteurs n'ont pas mis en évidence de séparation de phase directement à partir de leurs courbes de conductivité, mais ont tout de même observé par MEB que les verres obtenus après la caractérisation de la fonte étaient démixés.

Ravagnani *et al.* ont réalisé, sur une autre composition SBN (48,5 SiO₂ – 48,5 B₂O₃ – 3 Na₂O en %mol), des mesures d'impédance jusqu'à 860 °C ($T_{crit} + 150$ °C) depuis l'état solide [68]. Les mesures ont été acquises par paliers de température après avoir observé un temps de stabilisation, pendant le chauffage et le refroidissement de l'échantillon. Une morphologie de type binodale a été mise en évidence par MET sur un verre recuit à 600 °C pendant 60 h, avec des nodules riches en borate de sodium isolés dans une matrice silicatée. Les auteurs ont observé une conductivité plus faible au chauffage qu'au refroidissement pour des températures inférieures à la température critique de séparation de phase. Ils ont ainsi estimé T_{crit} comme étant la température à laquelle la conductivité au chauffage devient égale à celle au refroidissement. C'est la seule étude, à notre connaissance, qui propose une méthode de détermination de la température critique par spectroscopie d'impédance. Elle nécessite en revanche de partir du verre et de comparer les courbes entre le chauffage et le refroidissement de l'échantillon. De plus, les mesures ont été acquises en isotherme, ce qui laisse du temps au système de se réorganiser.

L'originalité des travaux qui vont être présentés dans ce manuscrit s'articule autour de plusieurs points :

- les propriétés électriques sont mesurées depuis l'état de fonte homogène (1400 °C), c'est-à-dire que l'on s'affranchit de l'histoire thermique de l'échantillon.
- notre dispositif expérimental, qui sera présenté dans le Chapitre 2, permet de réaliser des mesures *in situ* de l'impédance lors du refroidissement continu de l'échantillon.
- il permet en outre de balayer une large gamme de température et d'atteindre l'état de solide vitreux sans discontinuité.

Ainsi, l'étude que nous proposons a pour avantage de mettre en évidence les premières étapes de la séparation de phase sans laisser au système le temps d'atteindre l'équilibre, l'évolution de la morphologie étant liée en partie aux conditions de refroidissement de la fonte. Enfin, nous verrons que les variations de la conductivité au refroidissement seulement sont suffisantes pour mettre en évidence la séparation de phase.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques utilisées pour étudier nos échantillons. Les propriétés électriques en température ont été caractérisées par la Spectroscopie d'Impédance (SI) électrique qui est la technique principale employée dans cette thèse. Les mesures ont été réalisées *in situ* sur des fontes d'oxydes susceptibles de démixer lors du refroidissement (depuis 1300 °C) ainsi que sur des verres homogènes, en montée de température depuis l'ambiante jusqu'à $T_g + 200$ °C environ. En outre, des mesures par SI ont été effectuées, *ex situ*, sur des verres ayant subi une séparation de phase à la suite de traitements thermiques à des températures et pendant des durées différentes.

Par ailleurs, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ainsi que la spectroscopie Raman nous ont permis d'obtenir des informations sur la structure de nos verres, à l'ambiante et en température. La séparation de phase n'est pas évidente à mettre en évidence via ces techniques mais nous avons pu identifier son influence en comparant les cycles thermiques de montée et descente en température. Bien que les interactions mises en jeu soient différentes (étude des environnements atomique d'un spin en RMN versus étude de vibrations moléculaires en Raman), ces deux techniques se sont révélées complémentaires l'une de l'autre.

D'autre part, nous avons étudié la microstructure de nos verres démixés et déterminé les tailles des phases ainsi que leur géométrie à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le MEB, couplé à l'utilisation d'une microsonde électronique, nous a également permis de réaliser des analyses chimiques quantitatives sur certains de nos échantillons.

Enfin, la Diffraction des Rayons X (DRX) s'est révélée être un outil de choix pour s'assurer du caractère amorphe de nos verres, et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (« Differential Scanning Calorimetry », DSC) nous a permis d'obtenir les différentes températures caractéristiques des échantillons (transition vitreuse, cristallisation, fusion).

1. Spectroscopie d'impédance électrique

La technique au cœur de cette étude est la SI, qui permet de déterminer les propriétés électriques et diélectriques des matériaux par des mesures en fréquence de l'impédance. Cet aspect fréquentiel permet de discriminer les différents phénomènes contribuant à l'impédance totale de l'échantillon. Le principe de base de cette technique repose sur l'envoi d'une tension sinusoïdale U^* (entrée) de pulsation ω et d'amplitude ΔU aux bornes d'un échantillon à l'aide d'un impédancemètre. Cette dernière mesure une intensité résultante I^* (sortie) de même pulsation, d'amplitude ΔI , avec, en général, un déphasage φ .

$$U^*(\omega) = \Delta U \cdot \sin(\omega t) ; I^*(\omega) = \Delta I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Equation 32})$$

Pour que l'entrée et la sortie soient de même fréquence, il faut se mettre dans des conditions de linéarité, c'est-à-dire, utiliser une tension de faible valeur (typiquement $\Delta U < 0,5$) [92]. L'impédance, qui est une grandeur complexe, est alors déterminée en utilisant la loi d'Ohm généralisée :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{\Delta U \cdot \exp(j\omega t)}{\Delta I \cdot \exp(j\omega t - j\varphi)} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \cdot \exp(j\varphi) \quad (\text{Equation 33})$$

Le rapport $\Delta U / \Delta I$ correspond au module $|Z^*|$ de l'impédance, φ à sa phase, et j est le nombre imaginaire pur tel que $j^2 = -1$. L'impédance Z^* étant un nombre complexe, on peut le représenter en fonction de sa partie réelle et de sa partie imaginaire de la façon suivante :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = R(\omega) + jX(\omega) \quad (\text{Equation 34})$$

avec $Z' = R$, la partie réelle de l'impédance, qui représente les propriétés résistives de l'échantillon et $Z'' = X$, sa partie imaginaire, qui tient compte des effets capacitifs et inductifs. A partir de l'impédance, on

peut remonter à la conductivité électrique complexe σ^* en utilisant un facteur, dit facteur géométrique (f_{geo}), qui rend compte des dimensions de l'échantillon. Un tel facteur est nécessaire pour déduire σ^* à partir de Z^* , puisque la première grandeur est extensive et est intrinsèque au matériau (indépendante de sa géométrie), tandis que la deuxième est extensive et est dépendante de la géométrie de l'échantillon.

$$\sigma^*(\omega) = \frac{f_{geo}}{Z^*(\omega)} = f_{geo} \left(\frac{R(\omega)}{|Z^*(\omega)|^2} - j \frac{X(\omega)}{|Z^*(\omega)|^2} \right) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad (\text{Equation 35})$$

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie d'impédance a été utilisée pour la caractérisation électrique des échantillons en fonction de la température, de la composition et de la fréquence. Pour ce faire, trois dispositifs expérimentaux différents associés à des fours tubulaires ont été utilisés ; deux d'entre eux permettent de caractériser le comportement électrique à l'état solide, depuis la température ambiante jusqu'à des températures légèrement supérieures à la température de transition vitreuse T_g , et le troisième montage est utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons depuis la fonte (1400 °C) jusqu'à l'état solide (en dessous de T_g). La configuration de chacun de ces dispositifs sera décrite ci-après. Indépendamment du montage utilisé, les données d'impédance ont été acquises par un analyseur d'impédance SI1260 associé à un programme LabView développé au laboratoire permettant de traiter/collecter/sauvegarder les données en temps réel. La température imposée, qui varie soit selon une rampe, soit est maintenue constante (mesures en palier), est mesurée par des thermocouples (type S ou B) dont la tension thermoélectrique est acquise par un multimètre 3478A HP, puis lue et convertie en température par le même programme LabView.

Il est possible de régler différents paramètres liés à l'acquisition, comme la gamme de fréquences, le nombre de points de mesure par décades, le temps d'intégration pour améliorer le rapport signal/bruit ou l'amplitude du signal d'entrée (en général 0,5 V). Le choix de ces paramètres modifie le temps que prend un balayage en fréquence, et il faut veiller à ce que la température évolue le moins possible pendant l'acquisition ($\Delta T < 1 \text{ }^\circ\text{C}$ lors d'un balayage). A titre d'exemple, pour une rampe de chauffage ou de refroidissement de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, les balayages en fréquence sont effectués de 1 MHz à 1 Hz en utilisant 5 points par décades et un temps d'intégration de 1 s.

1.1. Mesure à l'état solide

Deux montages différents ont été utilisés pour caractériser les verres à « l'état solide », sachant que dans les deux cas, les mesures sont réalisées en configuration pseudo 4-électrodes (Figure 14).

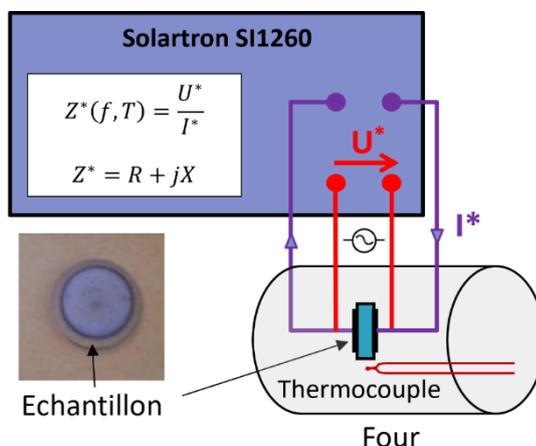


Figure 14 - Schéma du montage expérimental pseudo 4-électrodes pour les mesures de conductivité à l'état solide.

Le premier montage est associé à un four horizontal Carbolite Gero pouvant atteindre la température de 1000 °C (Figure 15). L'échantillon est maintenu entre deux électrodes en Pt grâce à une légère pression appliquée par un ressort. La mesure de la température est réalisée à l'aide d'un thermocouple de type S situé juste en-dessous de l'échantillon. Quatre prises BNC permettent de relier la sonde de mesure à l'impédancemètre.

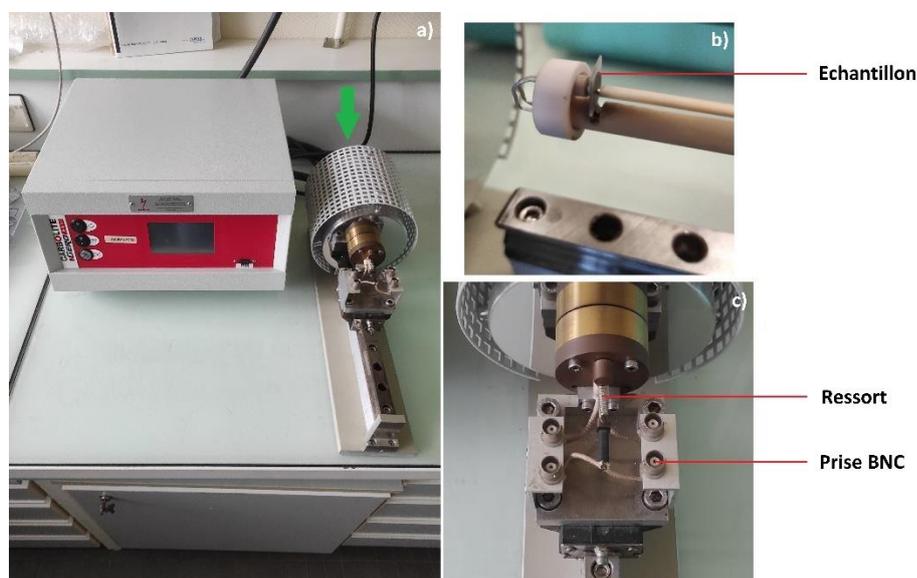


Figure 15 – a) Four horizontal utilisé pour les mesures à l'état solide, le thermocouple est introduit à l'arrière du four (flèche verte), b) porte-échantillon avec un échantillon et c) base du porte échantillon avec les prises BNC.

Dans ce montage, le contact entre l'échantillon et les électrodes se fait sur une zone très réduite (contact quasi-punctuel) ce qui ne permet pas de dépasser la température de transition vitreuse lors des mesures. En effet, à partir de T_g , la viscosité des verres commence à diminuer et les électrodes peuvent s'enfoncer dans l'échantillon alors ramolli, ce qui fausse la mesure d'une part, et abîme l'échantillon et le système de mesure d'autre part. Ainsi, la caractérisation de la conductivité dans ce four ne peut pas dépasser quelques dizaines de °C au-dessus de T_g [12,69,96].

Le deuxième montage, qui a été développée et mis en place dans le cadre de ma thèse, est un four Carbolite Gero en configuration verticale pouvant atteindre 1200 °C sous atmosphère contrôlée (Figure 16a à 16c). Le principe de mesure est identique au premier, cependant le porte-échantillon est conçu pour loger des échantillons plus larges, et une paire d'électrodes supplémentaires (disques de Pt de 0,25 mm d'épaisseur) est disposée de part et d'autre de l'échantillon dans ce nouveau montage. L'ensemble disques Pt + verre est maintenu grâce à une légère pression exercée par une vis à pas micrométrique. Un thermocouple de type S est positionné juste au-dessus de l'échantillon. L'avantage principal de cette configuration est qu'elle permet d'atteindre des températures plus élevées (typiquement $T_g + 200$ °C) sans déformer l'échantillon ni la surface métallisée. Ce nouveau dispositif permet d'accéder aux propriétés électriques des échantillons de l'ambiante jusqu'au début du liquide surfondu ce qui était inaccessible jusqu'à lors avec l'ancien montage.

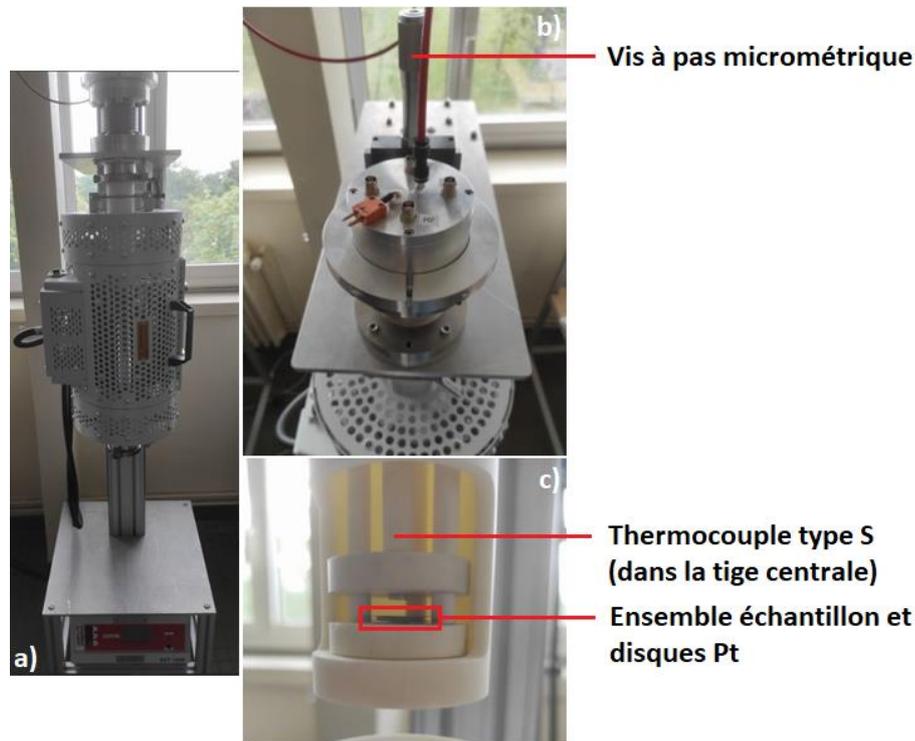


Figure 16 – a) Four vertical utilisé pour les mesures de conductivité à l'état solide, b) partie supérieure du four avec la vis micrométrique et c) porte-échantillon dans lequel un échantillon est placé.

Pour mesurer l'impédance d'un verre à l'état solide, nous avons utilisé des échantillons sous forme de lame à faces parallèles d'environ 1 mm d'épaisseur, dont les deux surfaces planes ont été métallisées au platine (voir échantillon sur Figure 14). Il est important d'avoir une grande surface métallisée par rapport à l'épaisseur de l'échantillon afin de s'assurer que le champ électrique est uniforme dans le volume sondé et minimiser ainsi les effets de bord. D'autre part, la métallisation permet d'avoir un contact électrique sur une surface bien définie de l'échantillon. Ainsi, pour un échantillon d'épaisseur e et d'une surface métallisée S , le facteur géométrique a pour valeur :

$$f_{geo} = \frac{e}{S} \quad (\text{Equation 36})$$

La conductivité électrique complexe σ^* est ensuite déterminée en utilisant l'Equation 35. Même si les compositions SBN étudiées dans ce travail sont peu ou pas hygroscopiques, nous avons préféré stocker les échantillons soit dans un dessiccateur (expérience à court terme), soit dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon pour une conservation de longue durée.

1.2. Mesure à l'état fondu

Le point central de ce travail de thèse repose sur l'étude des propriétés électriques, et plus particulièrement sur la séparation de phase, de fontes d'oxydes depuis la haute température jusqu'à l'état solide ($T < T_g$). Pour ce faire, nous avons utilisé un montage unique conçu et réalisé au CEMHTI basé sur la méthode à 4 électrodes [22]. Cette configuration possède deux avantages majeurs comparée à la méthode classique à 2 électrodes :

- elle permet de limiter les effets de polarisation d'électrode (PE), liés à l'accumulations des cations aux voisinages des électrodes bloquantes, qui apparaissent à haute température et aux basses fréquences [72].
- elle permet de s'affranchir de l'impédance des fils de mesure dont la résistance peut être équivalente à celle de fontes très conductrices (quelques Ω) [97].

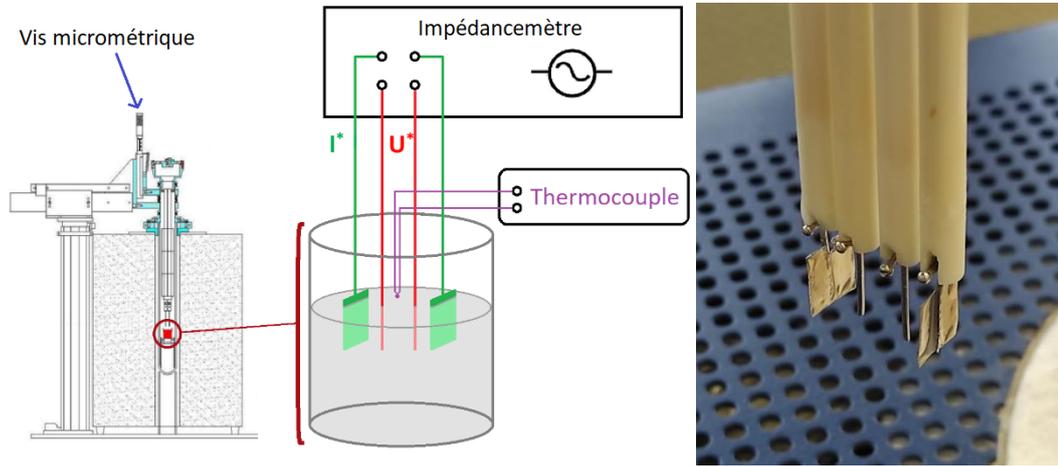


Figure 17 - Schéma du four vertical utilisé pour les mesures de conductivité à l'état fondu (gauche), photo des électrodes 4 électrodes de mesure (droite).

Pour effectuer les mesures de conductivité à l'état fondu, l'échantillon est mis dans un creuset en platine de 40 mm de diamètre et 38 mm de hauteur contenant du verre sur une hauteur de 20 à 25 mm environ. Le creuset est ensuite placé dans la zone homogène de température du four et est porté à température de fusion pour obtenir une fonte. Une fois le palier à haute température atteint (environ 1300 °C), les électrodes sont plongées progressivement de 8 mm dans l'échantillon fondu à l'aide d'une vis micrométrique. Dès lors que les électrodes sont en place, il est possible de réaliser différents cycles thermiques en descente ou en montée de température, avec des rampes allant de 2 à 5 °C/min typiquement, voire en isotherme. La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple de type B situé juste au-dessus de la surface de la fonte.

La distribution des lignes de champs électriques étant bien plus complexe dans ce type de configuration, il n'est pas possible de déterminer le facteur géométrique aussi simplement que pour les mesures à l'état solide. On réalise alors une calibration des électrodes au préalable à l'aide d'une solution ionique de conductivité bien connue à température ambiante. Usuellement, on utilise une solution KCl de concentration $C_{KCl} = 1 \text{ mol/L}$, dont la conductivité est proche de celle de la fonte à haute température [98]. Il faut également se mettre dans les mêmes conditions expérimentales que celles pendant la mesure (même creuset, même hauteur de solution, même profondeur de plongée...). Le facteur géométrique est obtenu via la relation suivante :

$$f_{geo} = \sigma_{KCl}^{théo}(T_{amb}) \cdot R_{mesuré}(T_{amb}) \quad (\text{Equation 37})$$

Une fois ce facteur déterminé, et comme pour l'état solide, la conductivité de l'échantillon est ensuite obtenue en utilisant l'Equation 35.

2. Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN repose sur l'étude du spin nucléaire de noyaux atomiques en présence d'un champ magnétique statique \vec{B}_0 . Le spin \vec{s} représente une propriété quantique intrinsèque aux noyaux. Pour qu'un noyau ait un spin, il faut que celui-ci possède un nombre de masse A et un numéro atomique Z qui ne soient pas simultanément pairs. On peut associer au spin un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{s}$ avec γ le rapport gyromagnétique du noyau et \hbar la constante de Planck réduite. Le rapport gyromagnétique est une constante propre à chaque noyau et peut-être positif ou négatif.

Lorsqu'un spin est mis en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , celui-ci se met à tourner autour de l'axe du champ à la fréquence de Larmor $\nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi}$. Cette interaction entre \vec{B}_0 et le spin est à l'origine de l'effet

Zeeman, qui implique une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du moment magnétique du noyau. En effet, en l'absence d'un champ magnétique, \vec{s} n'a pas d'orientation privilégiée ce qui fait que tous ses niveaux d'énergies sont dégénérés et donc indifférenciables. La présence de \vec{B}_0 permet de différencier ces niveaux ; il existe alors $2s + 1$ niveaux d'énergie différenciés avec un intervalle constant entre les niveaux. Il est alors possible d'induire des transitions entre lesdits niveaux d'énergie en appliquant un champ \vec{B}_1 radiofréquence sur l'échantillon.

Des interactions supplémentaires peuvent contribuer au champ magnétique réel ressenti par les noyaux et donc impacter la position et la forme des signaux :

- le nuage électronique lié au noyau et aux espèces voisines de celui-ci provoque un écrantage (ou désécrantage) du champ magnétique ressenti, qui se traduit par un décalage en déplacement chimique.
- les interactions dipolaires (directes) entre deux spins de natures similaires ou différentes à travers l'espace qui peuvent donner des informations sur les distances internucléaires.
- les interactions indirectes ou couplage J entre deux spins voisins liés par une liaison chimique, similaires (couplage homo-nucléaire) ou différents (couplage hétéro-nucléaires), qui sont à l'origine de multiplets et peuvent donner des informations sur la nature et le nombre de liaisons.
- les interactions quadripolaires concernant les noyaux de spin $s > \frac{1}{2}$ tel que le ^{11}B , issue de l'interaction entre leur moment quadripolaire et leur gradient de champ électrique ayant pour origine la répartition non sphérique des charges autour dudit noyau.

La RMN donne des informations sur la structure locale du noyau sondé et de ses plus proches voisins, que ce soit pour les solides cristallins ou amorphes, et les liquides. Un spectre en RMN présente une ou plusieurs « raies » dont les différents paramètres (position ou déplacement chimique, largeur, forme de raie) décrivent les différents environnements du noyau observé.

2.1. Mesures à l'ambiante

Durant cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation de l'environnement du ^{11}B . Les essais ont été effectués en MAS (« Magic Angle Spinning », Rotation à l'Angle Magique), cette méthode permettant de réduire la partie anisotrope des interactions mentionnées ci-dessus en plaçant l'échantillon à l'angle magique de $54,74^\circ$ par rapport au champ \vec{B}_0 et en le mettant en rotation sur lui-même (5-100 kHz).

L'environnement du ^{11}B a été sondé sur un spectromètre Bruker NEO 850 WB ($B_0 = 20,0 \text{ T}$). Les formes de raies observées pour le bore restent larges et complexes, même en RMN MAS, à cause des interactions quadripolaires de second ordre qui ne sont pas totalement supprimées (en particulier pour les unités BO_3). Utiliser un plus haut champ magnétique pour sonder ce noyau permet d'affiner les raies et surtout permet de dissocier les différents environnements qui peuvent se chevaucher les uns avec les autres.

Les spectres MAS 1D ^{11}B ont été acquis avec une vitesse de rotation de 20kHz, sur une sonde sans signal de sonde en bore (rotor de 3mm de diamètre). Environ 512 scans ont été accumulés après une impulsion $\pi/18$ et avec un temps de recyclage de 3s. Les spectres MAS 1D ^{29}Si ont quant à eux été acquis à 10kHz (rotor de 4mm de diamètre). Plusieurs milliers de scans ont été accumulés après une impulsion $\pi/10$ et avec un temps de recyclage de 10s. Les déplacements chimiques ont respectivement été calibrés par rapport à des solutions de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ et de TMS.

En plus des spectres MAS 1D, des spectres 2D ^{11}B MQ-MAS ont été acquis à deux champs statiques de 9,4 T et 20,0 T [99]. L'une des dimensions du spectre est une dimension isotrope, exempt d'effets quadripolaires

de 2nd ordre, ce qui permet un gain en résolution substantiel. Il est ainsi possible de séparer des contributions qui se superposent sur un spectre 1D. Nous avons utilisé une séquence MQ-MAS Z-filtered [100]. L'incrémentation de τ_1 est synchronisée sur la vitesse de rotation. Le spectre 2D est obtenu après une double transformée de Fourier ; l'axe vertical, F1 représente la transformée de Fourier dans la dimension indirecte τ_1 (dimension isotrope) et l'axe horizontal F2 dans la dimension directe τ_2 (dimension MAS) (Figure 18).

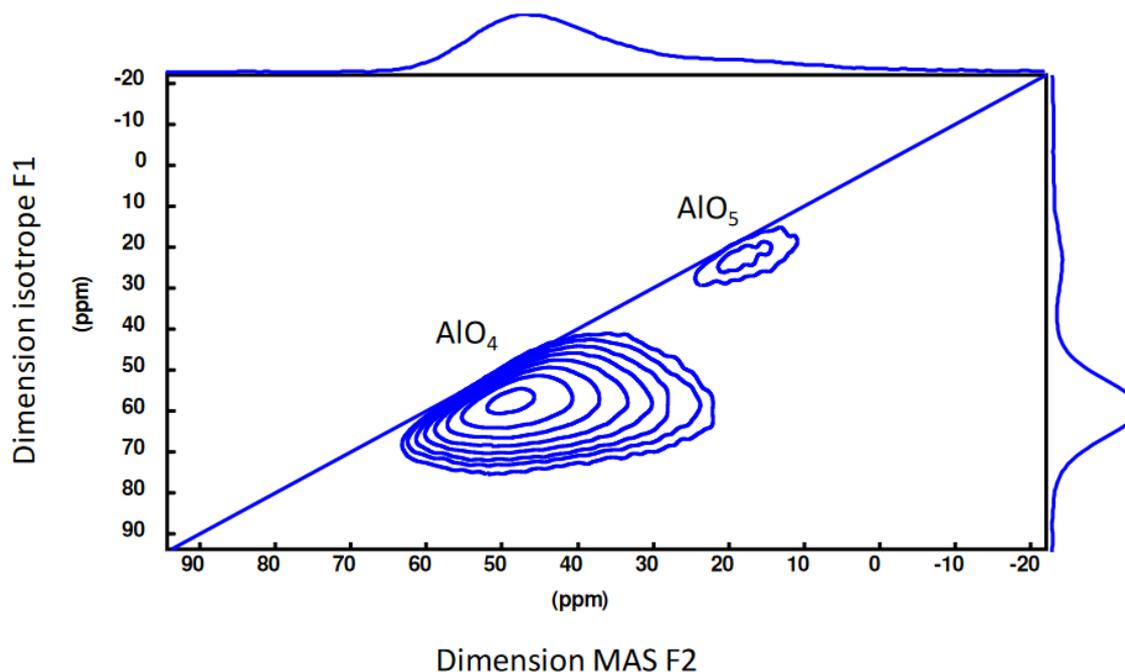


Figure 18 - Exemple typique de spectre MQ-MAS ^{27}Al acquis à 750 MHz d'un verre homogène d'aluminosilicate de lanthane [65].

Les spectres ont été acquis avec une vitesse de 20 kHz. Après les 2 premières impulsions de haute puissance (respectivement 3,2 et 1 μs à 200 kHz), le filtre Z est réalisé avec une impulsion $\pi/2$ sélective (4,5 μs à 10 kHz). Le nombre de scans varie entre 192 et 384 en fonction des échantillons.

2.2. Mesures en température

Pour étudier les matériaux à haute température dans l'état solide ou liquide par spectroscopie RMN, le CEMHTI a développé un dispositif expérimental unique en associant RMN et chauffage laser [101,102]. Le montage actuel est décrit dans le schéma de la Figure 19. Le principe est de chauffer l'échantillon à l'aide de deux laser CO_2 d'une puissance totale de 250W, placés au-dessus et en-dessous d'un creuset réfractaire contenant l'échantillon, afin d'avoir une chauffe homogène. La puissance des lasers est pilotée par ordinateur via un logiciel Labview développé au laboratoire, ce qui permet de contrôler la température de l'échantillon.

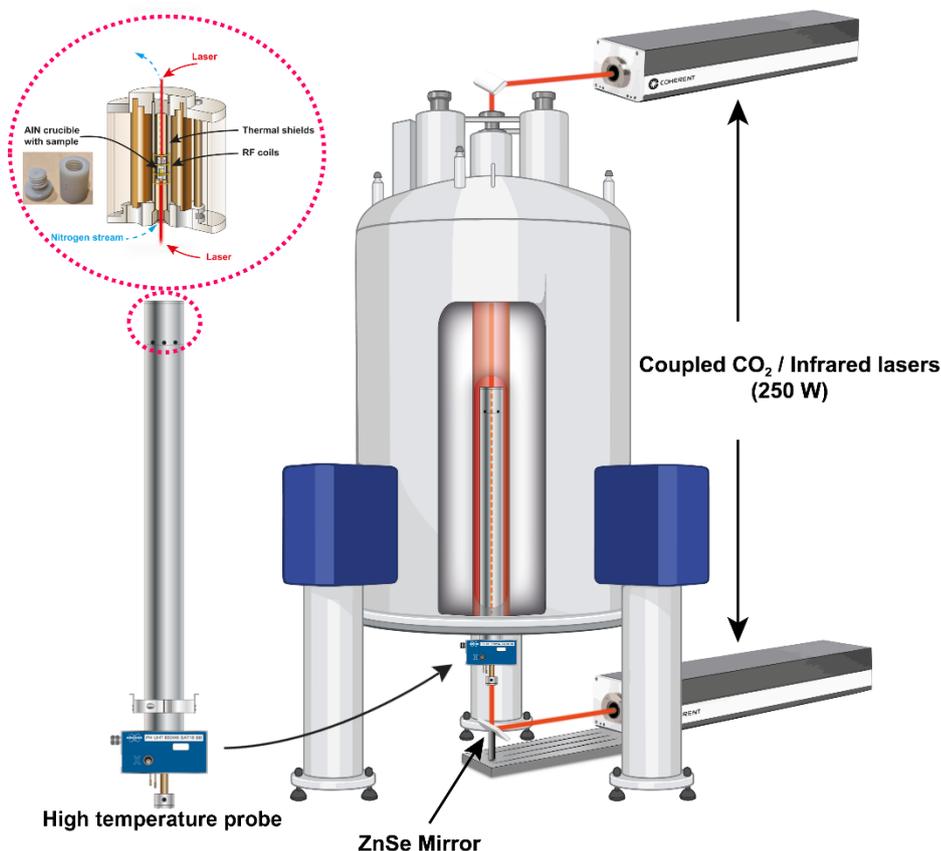


Figure 19 – Schéma de montage expérimental RMN haute température.

L'acquisition du signal RMN se fait à l'aide d'une sonde prévue initialement pour les études dans le liquide à température ambiante, et modifiée conjointement par le CEMHTI et la société Bruker pour l'adapter à l'utilisation en haute température. La bobine RF est protégée par un tube réfractaire et l'ensemble est refroidi à l'aide d'un flux de diazote, ce qui permet également d'être sous atmosphère contrôlée, et de refroidir l'échantillon de manière contrôlée en descente de température pour éviter les chocs thermiques.

A cause de la place limitée, le contrôle de la température ne peut pas se faire via des capteurs ou pyromètres. A la place, les lasers sont calibrés en puissance à l'aide de différents composés de point de fusion connu qui permettent d'obtenir une courbe d'étalonnage (Figure 20). Les composés utilisés pour cet étalonnage sont : un eutectique ternaire LiF-LiBr-LiCl de composition molaire 22 – 31 – 47 avec une température de fusion de 436 °C [103], ainsi que des sels de LiBr (552 °C), de NaCl (801 °C) et de NaF (993 °C).

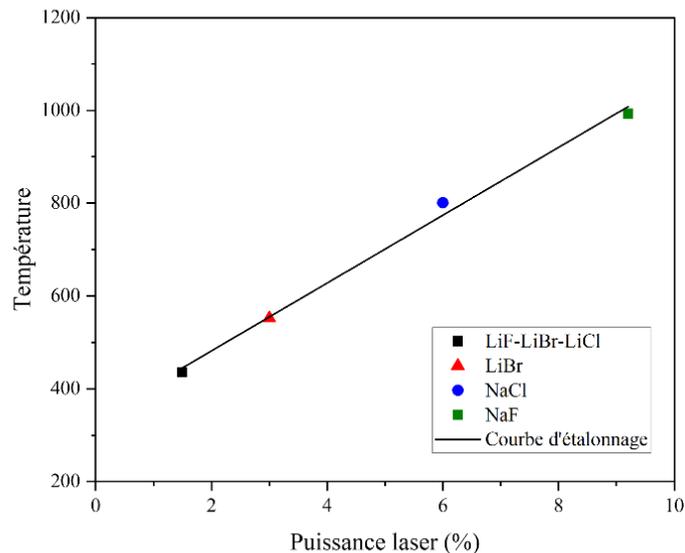


Figure 20 - Etalonnage puissance laser pour la RMN haute température

L'environnement ^{11}B de certains verres a été caractérisé en température, dans des creusets en nitrure d'aluminium sur un spectromètre Bruker AVANCE NEO 750 WB ($B_0 = 17,6\text{ T}$). Les spectres ont été acquis en statique entre 350 °C et 950 °C par palier de 100 °C, en montée puis en descente de température. Le type de creuset et les éléments réfractaires pour la protection thermique de la sonde ont été choisi de sorte à être sans bore afin d'éviter tout signal parasite supplémentaire ; des essais ont été réalisés dans des creusets vides en amont afin de vérifier l'absence de ce type de signal. Pour chaque spectre, 256 scans sont accumulés après une impulsion $\pi/2$ et un temps de recyclage de 0.5s.

Lors d'une expérience RMN HT, la forme du spectre observé va être altérée. A la température ambiante en statique, les raies RMN du ^{11}B sont très larges et peu résolues à causes des différentes interactions existantes (dipolaires et quadripolaires). Quand la température augmente, l'augmentation de la mobilité du bore fait que ces différentes interactions sont moyennées. Cela conduit au rétrécissement progressif de la largeur du signal jusqu'à obtenir un pic fin.

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique qui étudie les processus de diffusion de la lumière lors de l'interaction de celle-ci avec la matière. C'est un outil puissant qui permet, grâce à l'interaction entre la lumière (laser) et le milieu excité (l'échantillon), d'identifier la présence de groupements moléculaires, voire de résoudre et quantifier la structure de matériaux solides (massifs et poudres), liquides, gazeux, ordonnés ou désordonnés [104]. Cette technique est très souvent couplée à la microscopie optique (micro-Raman), ce qui a pour avantage de collecter plus de signal et permet également de réaliser des cartographies en surface de l'échantillon.

Lorsque l'on excite un matériau avec un faisceau monochromatique, la lumière qui n'est ni réfléchi ni transmise, va interagir avec les éléments constitutifs du milieu pour diffuser dans toutes les directions. Le cas le plus probable de diffusion est la diffusion élastique, dite de Rayleigh, qui correspond à une interaction sans perte ou gain d'énergie entre le photon incident et l'élément excité (Figure 21 [105]). A l'opposé, une très faible probabilité existe pour qu'une diffusion inélastique se produise, d'amplitude environ 10^{-6} moins intense que celle d'une diffusion élastique, avec un échange d'énergie entre le vibreur et le photon exciteur. Cette interaction donne lieu à deux cas de figures (Figure 21) [105] :

- la molécule était initialement à un niveau d'énergie vibratoire fondamentale et atteint un niveau d'énergie excité, le photon diffusé a perdu une partie de son énergie, c'est la diffusion Raman Stokes.
- la molécule était initialement à un niveau d'énergie excité pour atteindre un niveau d'énergie fondamental, le photon diffusé a gagné de l'énergie, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

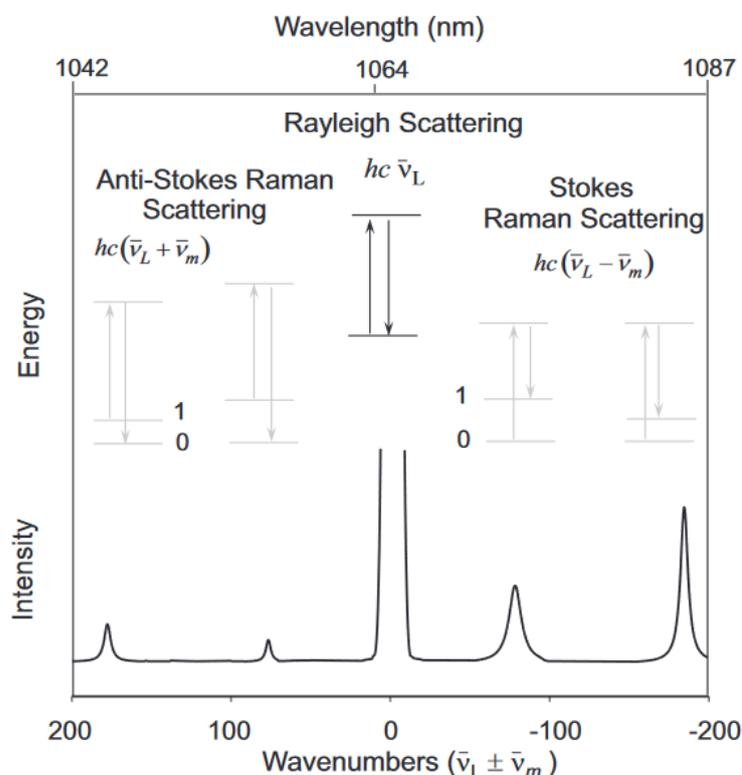


Figure 21 - Schéma des différents types de diffusion (de gauche à droite), Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes [105].

Les raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques en nombre d'onde par rapport à la bande de Rayleigh, cependant leur rapport d'intensité varie en fonction de la température ; la diffusion Raman Stokes est en effet plus intense à basse température car plus de vibreurs sont présents à un niveau d'énergie fondamental qu'à un niveau excité.

Sur un spectre Raman et dans un cas académique, un pic à un nombre d'onde donné correspond à un mode de vibration d'une espèce présente dans la microstructure. La largeur du pic renseigne sur le caractère désordonné du vibreur ; un pic fin pour les solides cristallins, un pic large pour les solides amorphes dont les angles et distances interatomiques des liaisons sont plus distribués. Enfin, l'intensité dépend de multiples facteurs dont le nombre de vibreurs et la densité (état solide, liquide, gazeux), mais aussi la température, la section Raman efficace, la longueur d'onde du faisceau monochromatique utilisé, sa puissance, etc.

Nos spectres Raman ont été acquis sur poudres avec un spectromètre Renishaw Invia™ Qontor® en géométrie rétrodiffusée. Ce spectromètre est équipé d'un microscope Leica DM 2500 et d'une platine motorisée permettant des translations (x, y, z) avec une précision de 0.1 μm. L'excitation est réalisée par un laser UV de 355 nm. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif ×100 ou un objectif ×50 de Longue Focale (LF), en fonction de la topologie de l'échantillon. La lumière diffusée est collectée par l'objectif, dispersée par un réseau de 1800 tr/mm, puis analysée par un détecteur CCD de 1024 pixels. Les spectres sont typiquement acquis sur la gamme spectrale 200-2000 cm⁻¹. Les spectres ont été acquis à l'ambiante puis en chauffant à 350°C et par palier de 100°C jusqu'à 950°C, en montée puis en

descente de température. Le temps d'acquisition par spectre variait de 30 s à 2 mins en fonction de la température pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Le choix d'un laser UV est justifié par la présence de photoluminescence importante pour nos verres, que nous avons attribué à une hydratation de surface, plus de détails seront donnés dans le Chapitre 3.

4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur les interactions entre un faisceau d'électrons accélérés et la matière. Lorsque le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, différents rayonnements caractéristiques sont produits et peuvent communiquer des informations variées sur la surface sondée. En l'occurrence, nous nous focaliserons principalement sur deux types de rayonnements :

- Les électrons rétrodiffusés qui sont issus d'une interaction quasi élastique avec les noyaux des atomes du matériaux. Ces électrons ainsi diffusés ont perdu peu d'énergie et sont réémis, dans le cas d'une surface normale au faisceau, vers une direction proche de celle l'électron incident. Les atomes possédant un numéro atomique plus élevé vont rétrodiffuser plus d'électrons, ce qui permet d'obtenir *in fine* des images en contraste chimique de la surface des échantillons avec une résolution allant jusqu'au dixième de micromètre dans le meilleur des cas.
- Des photons de la gamme des rayons X peuvent également être émis lors de la désexcitation d'atomes ionisés par le faisceau d'électrons primaires. L'énergie de ces émissions étant liée à la nature chimique de l'atome émetteur, ces rayonnements permettent de réaliser des analyses élémentaires semi-quantitatives de la surface des échantillons par une analyse en dispersion d'énergie (EDS, « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy »), avec une résolution en revanche plus faible (de l'ordre de quelques μm).

Pour les matériaux isolants électriques, il est nécessaire lors de la préparation d'échantillon de rajouter une couche conductrice sur la surface sondée afin de permettre aux électrons de s'évacuer de celle-ci. Dans la majorité des cas, l'élément choisi est le carbone puisqu'il est suffisamment léger pour ne pas perturber la réponse d'autres éléments en cas d'analyse élémentaire.

Le MEB est une technique d'imagerie performante qui, dans le cadre de cette thèse, nous a permis d'observer les microstructures obtenues sur nos différents verres démixés. En revanche, une quantification chimique précise par analyse EDS reste limitée, d'autant plus que nos matériaux contiennent du bore et du sodium. En effet, le premier est un atome très léger qui est en limite des éléments détectables par EDS car les photons X émis sont de très basse énergie ($K\alpha(B) = 183 \text{ eV}$), en plus du fait que sa raie d'émissions caractéristiques se superpose partiellement à celle du carbone. Le sodium, quant à lui, est très mobile et a tendance à migrer sous l'action du faisceau d'électrons, appauvrissant localement la quantité de Na de la zone sondée durant la mesure.

Pour quantifier la composition chimique de nos systèmes avec une meilleure précision, nous avons effectué des mesures à l'aide d'une microsonde électronique (EMPA, « Electron Micro Probe Analyzer ») dont le principe est identique à celui du MEB. En effet, les microsondes sont dédiées à l'analyse chimique élémentaire et utilisent différents cristaux pour réaliser de l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS, « Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy »), plus à même de discriminer les rayonnements des différents éléments. En conséquence, la détection d'un élément est plus sensible que lors d'une analyse EDS. En outre, l'utilisation d'étalons externes de nature proche des échantillons analysés permet un gain de précision, en prenant en compte par exemple les effets de matrice [106].

Les analyses de la microstructure au MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage IT800SHL JEOL (MEB FEG) avec un détecteur SSD Ultim Max 100mm² (EDS Oxford system), sous une tension d'accélération de 20 kV pour la collecte d'image en électrons rétrodiffusés (contraste de phase). D'autre part, l'analyse chimique élémentaire de certains échantillons a pu être menée grâce à une microsonde électronique JXA-IHP200FJEOL avec différents cristaux en fonction des éléments sondés ; cristal TAP pour le silicium, TAPL pour le sodium et LDE2 pour le bore. Les deux appareils utilisés font partie du parc instrumental de la plateforme MACLE-CVL située sur le campus du CNRS d'Orléans.

Concernant les analyses chimiques, différentes séries de mesures ont été effectuées sur nos échantillons (ponctuelles, défocalisées et cartographies), dont les paramètres expérimentaux sont donnés dans le Tableau 1. Les mesures ont été réalisées en deux étapes successives :

- une première acquisition pendant un temps court a permis de quantifier le sodium pour limiter sa migration.
- sur la même zone, une deuxième acquisition a été réalisée pour quantifier le bore et le silicium, avec un temps plus long permettant de gagner en sensibilité (surtout pour la détection d'éléments légers).

Tableau 1 - Paramètres expérimentaux des différentes analyses faites à la microsonde sur les échantillons SBN4-K1 recuits

	Ponctuelle	Defocalisé	Cartographie
Tension (kV) / Intensité (nA)	5 / 5	5 / 5	5 / 10
Défocalisation (µm)	2	50	Non défocalisé
Mesure 1 (éléments, temps)	(Na, 2 s)	(Na, 2 s)	(Na-B-Si, 10 ms)
Mesure 2 (éléments, temps)	(B-Si, 10 s)	(B-Si, 10 s)	(B-Si, 50 ms)

Les mesures ponctuelles ont tout de même été réalisées avec un faisceau défocalisé de 2 µm pour éviter que le sodium ne migre lors de l'acquisition du signal.

5. Techniques complémentaires

Enfin, d'autres techniques nous ont fourni des informations supplémentaires, notamment la diffraction des rayons X sur poudre et en température pour s'assurer de l'absence de cristallisation dans nos verres, ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, « Differential Scanning Calorimetry ») pour déterminer les différentes températures caractéristiques des échantillons (transition vitreuse, cristallisation, fusion).

5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée en chimie du solide pour identifier et déterminer la structure des phases dans un échantillon polycristallin, qu'il soit en poudre ou massif. Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon, ces rayons sont diffusés dans différentes directions. En raison de l'ordre à grande échelle présent dans les cristaux, certaines directions donnent lieu à des interférences constructives des rayons X diffusés. Ces directions, appelées « pics de diffraction », sont déterminées par la loi de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$, avec d la distance entre deux plans cristallins d'une même famille, θ l'angle de diffraction, n l'indice de diffraction et λ la longueur d'onde incidente. Les diffractogrammes, qui représentent l'intensité du rayon diffracté en fonction de 2θ , montrent une série de pics, chacun correspondant à une famille de plans cristallographiques pour une phase cristalline donnée. Pour les verres, l'absence d'ordre à grande échelle se traduit, sur le diffractogramme, par un fond diffus caractéristique des matériaux désordonnés (Figure 22).

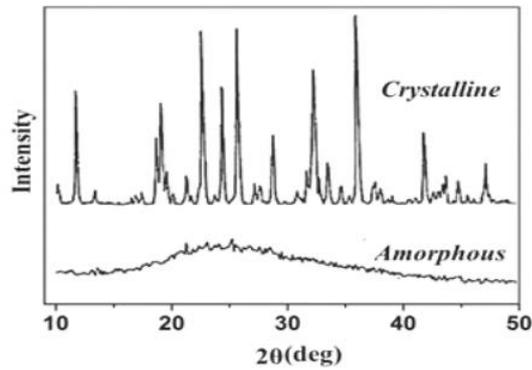


Figure 22 - Diffractogrammes typiques d'un matériau cristallin (en haut) et d'un matériau amorphe (en bas) [107]

Dans notre cas, l'utilisation de la technique de DRX nous a permis de confirmer le caractère amorphe de nos échantillons, puisque les différents traitements thermiques que nous avons fait subir à nos verres sont susceptibles de les faire partiellement cristalliser, ce qui peut notamment modifier leurs propriétés électriques.

Les expériences de DRX ont été réalisées *in situ* en température sur des échantillons sous forme de poudres, dans un four HTK1200N Anton Paar avec un détecteur linéaire de type Vantec-1 et un montage de type Bragg-Brentano $\theta - \theta$. L'acquisition des spectres s'est faite à température ambiante, puis entre 350 à 1200 °C par palier de 50 °C, durant la montée et la descente en température. La gamme angulaire (2θ) balayée est de 15 à 70° avec un pas 0,024° et un temps de comptage de 0,5 s par pas. Pour éviter que les poudres réagissent avec le corindon du porte-échantillon, les poudres ont été déposées sur une feuille de platine elle-même posée sur le réfractaire.

5.2. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage, appelée généralement DSC (« Differential Scanning Calorimetry »), est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les variations de flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte (souvent l'alumine), lors d'un traitement thermique programmé et sous balayage gazeux (Argon 20 ml/min). La DSC est utilisée pour déterminer les températures de transitions caractéristiques dans un matériau (transition vitreuse, cristallisation, fusion...) pouvant avoir lieu au cours du chauffage ou du refroidissement de l'échantillon. Ces transitions sont caractérisées par une variation du flux de chaleur (gain : exothermique, perte : endothermique) entre l'échantillon et la référence.

Les mesures ont été réalisées sur environ 450 mg de poudres dans un creuset en platine rhodié, à l'aide d'un appareil SETARAM Multi HTC 1600. L'acquisition est réalisée de l'ambiante jusqu'à 1300 °C avec différentes rampes de chauffage et de refroidissement.

Par convention, la température de transition vitreuse (T_g) d'un verre est mesurée sur un échantillon en montée de température avec une rampe de 10 °C/min [108]. Cependant, pour comparer les résultats de DSC et ceux de la conductivité électrique dans les mêmes conditions thermiques, nous avons préféré prendre en compte les différentes températures caractéristiques de la DSC lors du refroidissement de la fonte avec une rampe de 5 °C/min, rampe utilisée pour les mesures électriques également.

Conclusion du Chapitre 2

La technique principale de cette étude est la spectroscopie d'impédance électrique (SI), qui permet de mesurer les propriétés électriques (impédance) d'échantillons solides ou fondus dans de larges gammes de températures. L'ensemble des dispositifs présents au CEMHTI permet en effet de mesurer l'impédance de matériaux conducteurs électriques de manière continue à partir de l'ambiante jusqu'à des températures voisines à 1600 °C.

Par ailleurs, certaines compositions ont également été caractérisées de manière complémentaire par spectroscopies Raman et RMN. Ces deux techniques permettent de décrire la structure des matériaux à différentes échelles. Nous avons étudié la structure de borates de sodium BN, ainsi que de borosilicates de sodium SBN pouvant présenter une séparation de phase, à température ambiante, mais également en température jusqu'à 950 °C. Cette dernière partie, plus exploratoire, représente plutôt une perspective vers une étude structurale par Raman et RMN haute température plus complète des systèmes SBN sujets à la séparation de phase.

La Microscopie Electronique à Balayage nous a donné des informations sur la morphologie de séparation de phase de nos verres démixés à température ambiante, notamment sur la taille des différentes phases obtenues et leur configuration (phase percolante ou non percolante). Nous avons également analysé la composition chimique élémentaire des échantillons présentant les tailles de phases les plus importantes. Ces deux aspects, morphologie et composition, sont importants à prendre en compte pour correctement interpréter l'influence de la séparation de phase sur les propriétés électriques des verres et fontes d'oxyde.

Enfin, nous avons complété nos études par des analyses thermiques effectuées par DSC, afin de déterminer les différentes températures de transition de nos verres SBN (transition vitreuse, fusion, cristallisation), ainsi que par des données structurales obtenues par DRX *in situ* en température pour s'assurer du caractère amorphe des échantillons.

Chapitre 3 : Elaboration des échantillons et caractérisation structurale

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes compositions étudiées dans cette thèse ainsi que les techniques utilisées. Cela inclut la composition nominale de chaque verre, le protocole d'élaboration, et la préparation des échantillons en fonction des techniques. La préparation pour le MEB/microsonde sera développé avec plus de détails, du fait des précautions supplémentaires qui ont dû être prises.

Puis, nous présenterons la structure à température ambiante de verres binaires BN et ternaires SBN sur la base des résultats de Raman et de RMN ^{11}B . Cela nous servira de base pour, d'une part, bien identifier l'état de nos verres après trempe, et d'autre part, pour étudier les évolutions de cette structure avec la température dans le Chapitre 6.

1. Compositions des échantillons

Au total, quatre familles d'échantillons ont été élaborées et étudiées dans ce travail de thèse. Les deux premières familles concernent six verres dans le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (SBN) dont la composition est détaillée dans le Tableau 2. Les verres SBN4-K1, SBN7-K1, SBN10-K1 et SBN25-K1 font partie de la série de verres $K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]} = 1$, dont la teneur en oxyde de sodium est égale à 4, 7, 10 et 25 %mol respectivement. Cette famille, représentée en bleu sur la Figure 23, se situe sur la bissectrice du diagramme ternaire ayant Na_2O comme sommet. Une deuxième série de verres a été élaborée en fixant cette fois-ci le pourcentage de Na_2O à 10% mol et en faisant varier le rapport K (SBN10-K0,5, SBN10-K1 et SBN10-K2). Cette deuxième série est représentée en vert sur la Figure 23. Le verre SBN25-K1 a été choisi en dehors de la zone d'immiscibilité du diagramme définie par Haller *et al.* [32] et servira de référence homogène pour les cinq autres verres, qui eux, sont susceptibles de subir une séparation de phase amorphe si les conditions de température et de vitesse de refroidissement le permettent.

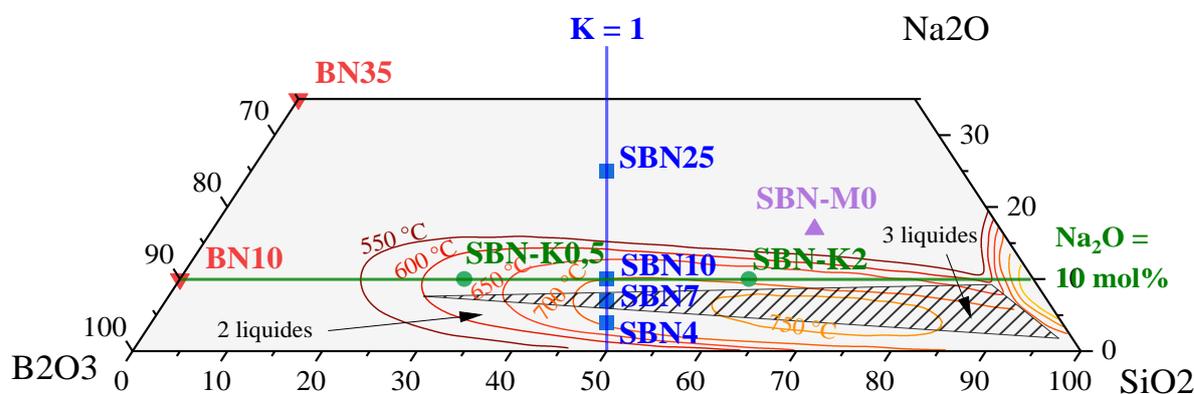


Figure 23 - Diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (SBN), avec la zone d'immiscibilité reproduite depuis Haller *et al.* [32].

La troisième série, étudiée dans le cadre d'une collaboration avec le CEA Marcoule, comprend des échantillons SBN contenant de l'oxyde de molybdène. Ces compositions, largement étudiées au CEA, notamment par viscosité et MEB en température, sont connues pour présenter une séparation de phase même pour une faible teneur de MoO_3 (environ 1 %mol) [40–42,109,110]. Le molybdène, qui se trouve dans les produits de fission de haute activité, peut provoquer des hétérogénéités dans le verre de confinement nuisant ainsi à sa stabilité à long terme. Quatre échantillons (SBN-M0, SBN-M1,5, SBN-M3 et SBN-M5) correspondant à des teneurs allant de 0 à 5% molaire de MoO_3 ont été étudiés dans ce travail (Tableau 2). Cette partie a été effectuée dans l'objectif de comparer le comportement électrique au comportement rhéologique de la fonte lorsqu'elle subit une séparation de phase pendant son refroidissement [41].

Enfin, deux borates de sodium BN10 (90 B₂O₃ – 10 Na₂O en %mol) et BN35 (65 B₂O₃ – 35 Na₂O en %mol) ont été caractérisés dans le cadre d'une étude Raman/RMN en température. Ces deux verres serviront de point de départ pour décrire par la suite l'évolution structurale des systèmes SBN plus complexes. Les compositions nominales des différents échantillons sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 - Compositions nominales des différents verres étudiés.

	SiO ₂ (%mol)	B ₂ O ₃ (%mol)	Na ₂ O (%mol)	MoO ₃ (%mol)
Série K1				
SBN4-K1	48	48	4	-
SBN7-K1	46,5	46,5	7	-
SBN10-K1	45	45	10	-
SBN25-K1	37,5	37,5	25	-
Série 10Na				
SBN10-K0.5	30	60	10	-
SBN10-K1	45	45	10	-
SBN10-K2	60	30	10	-
Série SBN-Mo				
SBN-M0	63,5	16,9	19,6	0
SBN-M1,5*	62,5	16,7	19,3	1,5
SBN-M3*	61,6	16,4	19	3
SBN-M5*	60,4	16	18,6	5
Série binaire				
BN10	-	90	10	-
BN35	-	65	35	-

* : Elaboré au CEA Marcoule

2. Préparation des échantillons

Les différents verres élaborés au CEMHTI ont été obtenus par le procédé classique de fusion/trempe à partir de poudres de silice (IV) (Chempur, 99,9%), d'acide borique (Thermo Scientific, 99,99%) et de carbonate de sodium (Thermo Scientific, 99,95%). Les précurseurs ont été pesés dans les quantités souhaitées puis broyés ensemble dans un mortier en agate afin d'avoir un mélange intime et homogène des différentes poudres. Ensuite, une petite quantité du mélange (10 à 15 g) est introduite dans un creuset en platine rhodié (40 mm de diamètre, 38 mm de hauteur) puis chauffée à 1100 °C pendant 1h avant de refroidir naturellement. Cette opération, qui permet de faire fondre les poudres tout en évacuant les gaz contenus dans les précurseurs (CO₂ et H₂O), est répétée plusieurs fois jusqu'à obtenir la quantité de verre souhaitée dans le creuset. Le remplissage du creuset en plusieurs étapes est nécessaire afin d'éviter le débordement de son contenu suite au moussage.

Pour les expériences dans l'état solide, le creuset est porté à 1300 °C pendant 1h puis la fonte est coulée sur une plaque en acier. Par la suite, la préparation des échantillons diffère en fonction des techniques utilisées :

- SIE : les morceaux sont découpés à l'aide d'une scie à fil afin d'obtenir des lames minces à faces parallèles, qui seront ensuite polies puis métallisées sur les deux faces.
- DRX, DSC, RMN, Raman : le verre est broyé dans un mortier en agate pour obtenir une poudre fine.
- MEB, microsonde : des morceaux de verre entiers sont récupérés et mis en résine pour être polis. Ceux-ci sont dimensionnés de manière à pouvoir s'insérer dans un plot de 2,5 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur.

Les trois verres de la série K1 susceptibles de démixer (SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1) ont également subis des traitements thermiques à des températures supérieures à T_g pour engendrer une séparation de phase *ex situ*. Afin d'étudier l'influence des conditions thermiques sur la démixtion, nous avons réalisé trois traitements thermiques différents sur les verres trempés : 550 °C pendant 20h, 600 °C pendant 20h, et 600 °C pendant 40h.

Pour les expériences de SI dans l'état fondu, le creuset est chargé de sorte à avoir environ 80 g de verre, ce qui équivaut à une hauteur voisine de 25 mm dans le creuset. Dans ce cas, aucune préparation supplémentaire n'est nécessaire avant les expériences de conductivité électrique. D'autres part, à la fin des cycles de mesure pour les échantillons de la série K1 et de la série SBN-Mo, des carottes de verres ont été prélevées directement dans les creusets pour une étude ultérieure en conductivité dans le solide ou par MEB à température ambiante. Ces verres « *post mortem* » sont le résultat du refroidissement lent des fontes d'oxyde et permettent de confirmer ou d'infirmer la séparation de phase susceptible d'avoir eu lieu.

Le Tableau 3 ci-dessous résume l'ensemble des préparations des échantillons étudiés ainsi que leur forme (poudres : P ou massif : M) pour les différentes techniques utilisées.

Tableau 3 - Résumé des préparations des échantillons étudiés ainsi que leur forme (poudres : P ou massif : M) pour les différentes techniques utilisées

	SI solide	SI fonte	SI <i>post mortem</i>	DSC	DRX	Raman	RMN	MEB	Microsonde
Série K1	M*	M	M	P	P*	M/P	P*	M*	M*
Série 10Na	M	M		P					
Série SBN-Mo	M**	M	M	P				M	
Série binaire						P	P		

* : Sur des verres trempés et verres démixés après traitement thermique *ex situ*

** : Sur le reliquat (verre resté collé aux parois du creuset après la coulée sur plaque)

Il convient de signaler que certains échantillons préparés au début de la thèse et laissés à l'air libre ont montré une sensibilité à l'eau se traduisant par la formation d'un gel en surface. Pour éviter ce phénomène, les différents échantillons élaborés par la suite ont été conservés soit dans un dessiccateur, soit en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour un stockage de longue durée.

2.1. Polissage des échantillons pour le MEB / la microsonde

Une caractérisation au MEB ou à la microsonde nécessite d'avoir une surface sondée avec un poli « optique » ou « miroir », c'est-à-dire une surface exempte de rayures qui pourraient impacter la qualité des images. Après un temps de figeage de 24h dans un plot de résine Epoxy, la surface de l'échantillon est polie par étapes, en utilisant des abrasifs de taille progressivement plus petite et avec du propan-2-ol comme lubrifiant. Les premiers passages ne durent pas plus d'une minute et se font à l'aide de papiers SiC avec des tailles de grains de 15 μm (P1200), puis 10 μm (P2000) et enfin 5 μm (P4000). L'avant dernier passage se fait avec une suspension diamantée de 1 μm et peut durer jusqu'à une dizaine de minutes. Cette étape permet déjà d'obtenir un poli « miroir », qui peut être amélioré avec une finition chimique à l'oxyde de cérium. Avant analyse, l'échantillon poli est métallisé dans un évaporateur carbone de sorte à obtenir une couche conductrice de 15 à 20 nm. Cette métallisation est essentielle pour analyser des matériaux isolants électriques au MEB afin que les électrons puissent s'évacuer de la surface de l'échantillon.

L'altération de nos verres laissés à l'air libre, et visible à l'œil nu après plusieurs semaines, est détectable plus rapidement à l'échelle du MEB. Cela se traduit par l'apparition d'une couche superficielle sur le verre préparé plusieurs jours à l'avance et ce malgré un stockage en dessiccateur, rendant impossible l'interprétation de l'image (Figure 24).

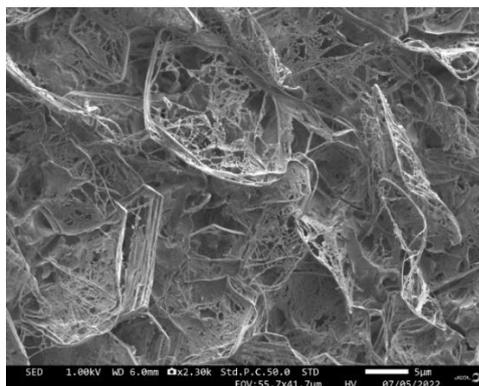


Figure 24 - Image MEB de la couche d'altération liée à l'hydratation, formée sur la surface d'un verre SBN4-K1.

Afin de limiter au mieux le contact avec l'humidité de l'air, nous avons polis, métallisés puis analysés les échantillons dans la foulée, et les avons transportés dans un récipient hermétique contenant du gel de silice entre chaque étape.

3. Structure des verres binaires à température ambiante

Nous allons décrire la structure à température ambiante des différents échantillons caractérisés par spectroscopies Raman et RMN, en commençant par les verres binaires BN10 et BN35. Cela nous permettra de poser les bases pour, d'une part, bien identifier l'état de nos verres après trempe, et d'autre part, proposer une étude des évolutions structurales de ces verres en température dans le Chapitre 6.

Afin de simplifier l'écriture, nous adopterons la notation suivante pour parler des différentes unités structurales mises en évidence par la spectroscopie Raman : \emptyset désigne un oxygène pontant au sein d'un polyèdre de bore, tandis que O désigne un oxygène non-pontant. Par exemple, un $B\emptyset_3$ désigne alors un bore trivalent totalement polymérisé tandis que $B\emptyset_2O^-$ désigne un bore trivalent avec 1 NBO. Les différents états du SiO_4 quant à lui sont décrits par la notation Q^n où n correspond au nombre d'oxygènes pontants.

3.1. Verre BN10

L'étude de la structure des borates d'alcalin par spectroscopie Raman permet de définir deux principaux intervalles de nombres d'ondes caractéristiques [111,112]. Dans un premier temps, on retrouve entre 600 et 806 cm^{-1} les modes de vibrations liés aux respirations symétriques de superstructures en forme d'anneaux, ceux-ci étant constitués de 3 polyèdres de bore. On retrouve ensuite un intervalle étendu avec des bandes plus larges entre 1200 et 1600 cm^{-1} , caractéristique des étirements de liaisons B – O ou B – O⁻, principalement dans les trièdres de bore.

Pour le verre BN10 (Figure 25), le spectre est dominé par une raie à 806 cm^{-1} fine et très intense. Celle-ci correspond au mode de respiration symétrique des anneaux boroxol constitués de trois $B\emptyset_3$. C'est une superstructure caractéristique de l'oxyde de bore vitreux ou d'un verre boraté avec un faible taux d'alcalin. Ce pic à 806 cm^{-1} est également accompagné d'une bande centrée vers 1230 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'oxygènes (1200 cm^{-1}) et de $B\emptyset_3$ (1250 cm^{-1}) qui lient deux unités boroxols [113,114].

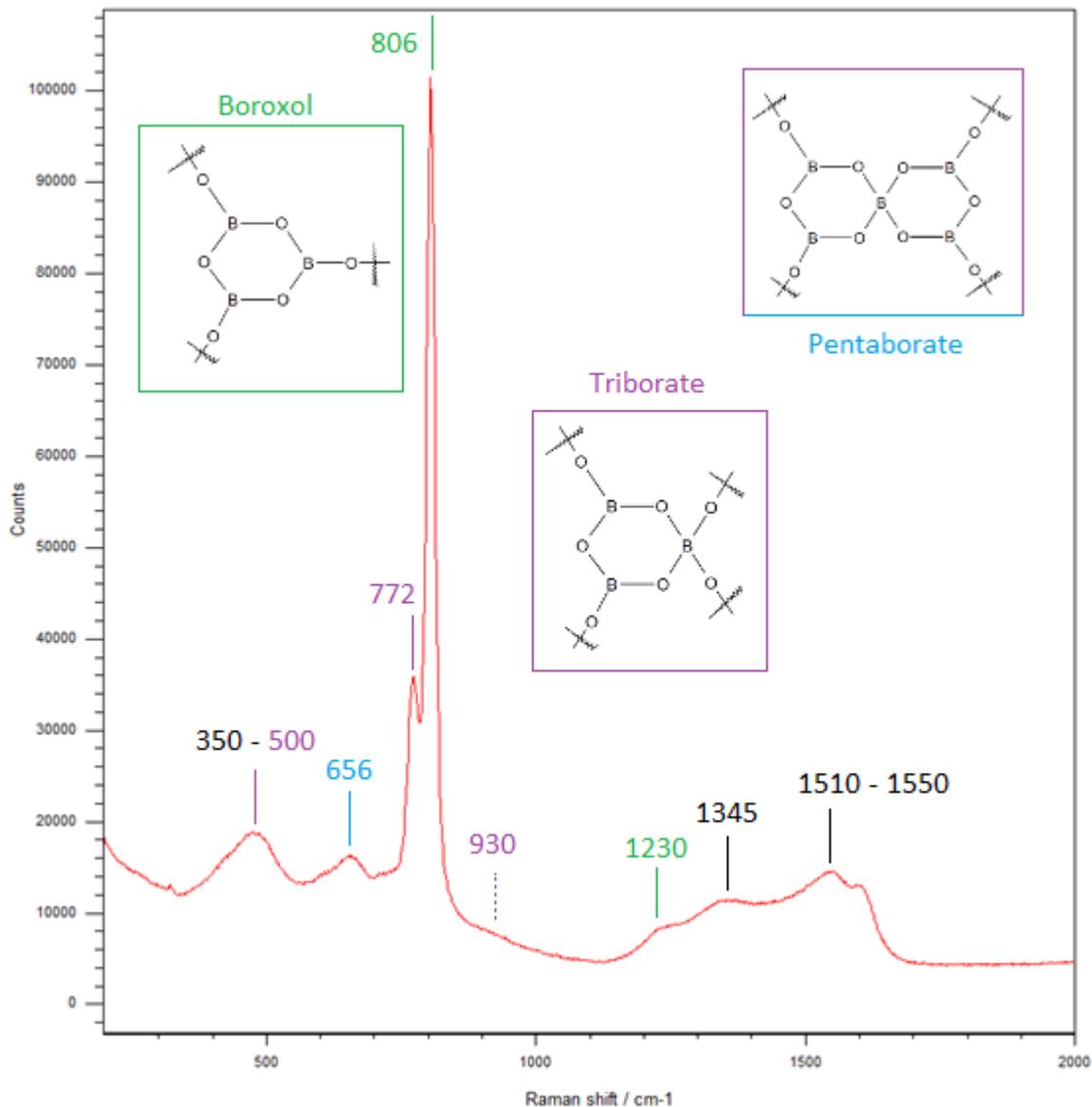


Figure 25 - Spectre Raman du verre BN10 à température ambiante (schémas extraits de la référence [21]).

Un autre mode de respiration symétrique est présent à 772 cm^{-1} et est accompagné d'une large bande vers 500 cm^{-1} ainsi que d'un signal faible vers 930 cm^{-1} . Ces trois contributions sont attribuées à la présence d'anneaux triborates constitués de $2\text{ B}\emptyset_3 + 1\text{ B}\emptyset_4^-$. La présence d'un signal supplémentaire à 656 cm^{-1} indique que certains de ces anneaux sont des unités pentaborates [112].

Dans la région des hauts nombres d'ondes après le mode de vibration à 1230 cm^{-1} , on retrouve en premier lieu une bande vers 1345 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'unités $\text{B}\emptyset_3$ dites « loose », celles-ci étant assemblées en chaînes qui vont lier les différentes superstructures entre-elles mais sans en faire partie. On retrouve ensuite deux modes de vibration proches entre 1510 et 1550 cm^{-1} . L'origine de ces deux bandes, présentent pour des borates avec une teneur en Na_2O inférieure à $20\text{ mol}\%$, a été assez peu discutée dans la littérature et est attribuée soit à des vibrations des liaisons $\text{B}\emptyset_3 - \text{B}\emptyset_4^-$, soit à des vibrations d'unités $\text{B}\emptyset_3$ en lien avec les anneaux boroxols [113,115,116].

Enfin, l'existence de signaux Raman assez faibles vers 630 et 730 cm^{-1} semble indiquer la présence d'unités métaborates (respectivement en anneaux ou en chaînes) contenant des $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$, dont les étirements des liaisons $\text{B} - \text{O}^-$ donnent un signal Raman autour de 1480 cm^{-1} . Toutefois, cela reste peu probable pour un borate avec seulement $10\text{ mol}\%$ d'oxyde de sodium [21,117].

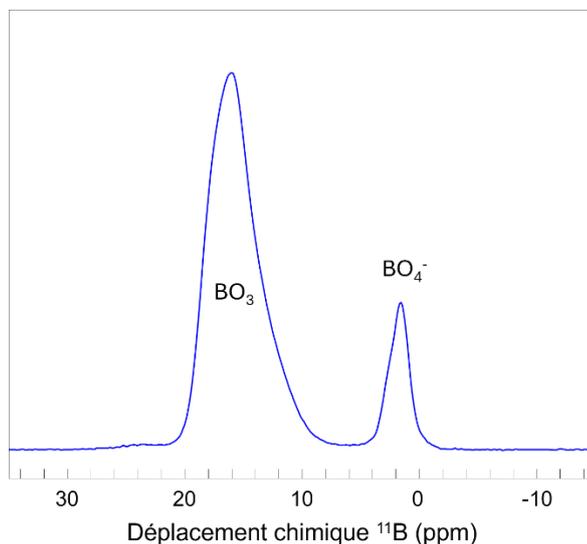


Figure 26 - Spectre RMN MAS du ^{11}B d'un verre BN10.

L'environnement du ^{11}B du verre BN10 a également été caractérisé en RMN MAS à haut champ (850 MHz). Le spectre se compose de deux massifs asymétriques caractéristiques de deux types d'environnements (Figure 26), l'un centré vers 0 ppm qui est attribué aux bores liés à 4 oxygènes, et l'autre entre 10 et 20 ppm qui est attribué aux bores liés à 3 oxygènes [118]. Il est possible de quantifier le nombre de bores trivalents et tétravalents en intégrant l'aire des deux massifs ; on détermine alors un rapport $N_4 = \frac{[\text{BO}_4^-]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4^-]}$ qui vaut ici 0,13 et qui est proche de la valeur attendue d'après la littérature [119]. Les formes asymétriques des pics, avec plusieurs discontinuités semblent indiquer la superposition de plusieurs contributions. Toutefois, du fait de son caractère quadripolaire ($I = 3/2$), le ^{11}B génère des formes de raies complexes, la déconvolution du spectre MAS est donc impossible sans plus d'information. Ainsi, nous avons acquis des spectres 2D ^{11}B MQ-MAS à deux champs statiques différents de 400 et 850 MHz (respectivement 9,4 et 20 T). Ces spectres permettent de s'affranchir, dans l'une des dimensions, de l'interaction quadripolaire de 2nd ordre, ce qui engendre un gain de résolution substantiel.

La Figure 27 montre le spectre ^{11}B MQ-MAS acquis sur le spectromètre AVANCE 400MHz, avec de haut en bas : le spectre complet (26a), un zoom de la zone des BO_3 (26b) et un zoom de la zone des BO_4^- (26c).

BN10

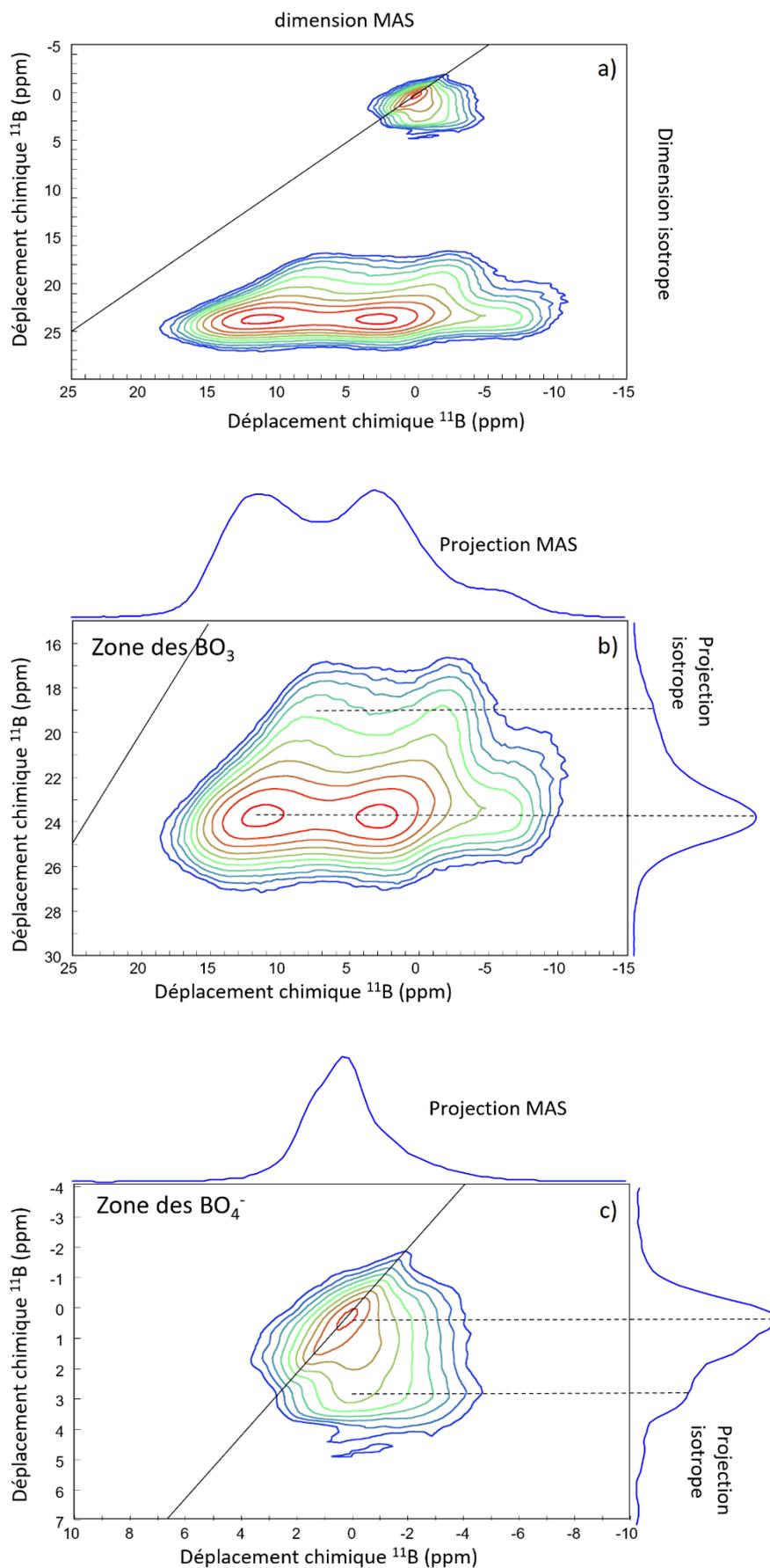


Figure 27 – a) Spectre 2D RMN ^{11}B MQ-MAS d'un verre BN10 acquis sur un spectromètre AVANCE400. b) et c) correspondent aux spectres restreints à l'environnement des BO_3 et des BO_4^- respectivement.

Dans la zone des BO_3 (Figure 27b), on distingue clairement 2 contributions bien séparées dans la dimension isotrope. Ces deux environnements se caractérisent par des déplacements chimiques légèrement différents, mais des constantes de couplages quadripolaires quasiment identiques. Leur forme de raie verticale indique une très faible distribution de couplages quadripolaires.

Dans la zone des BO_4^- (Figure 27c), on distingue également 2 environnements. Ces deux sites sur ou très proches de la diagonale se caractérisent par des constantes de couplages quadripolaires quasi-nulles, et pourront donc être simulés par des gauss-lorentziennes.

Nous avons simulé le spectre MQ-MAS et utilisé les paramètres obtenus pour simuler le spectre 1D ^{11}B MAS quantitatif, acquis à haut champ. La Figure 28 montre la déconvolution obtenue et le Tableau 4 regroupe les paramètres RMN.

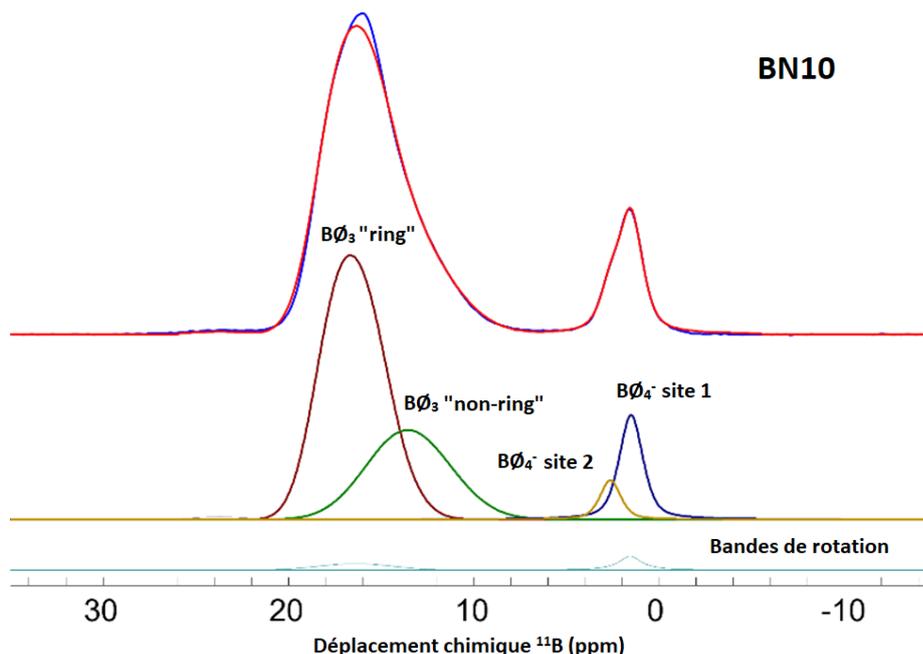


Figure 28 - Spectre RMN MAS du ^{11}B d'un verre BN10 avec, en bleu les données expérimentales, en rouge le spectre simulé, et en dessous les différentes contributions.

Tableau 4 - Paramètres ajustés du spectre RMN MAS du verre BN10.

	Déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm)	Distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (ppm)	Constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz)	Fraction du spectre
BØ_4^- site 1	1,5	1,5	-	11%
BØ_4^- site 2	2,6	1,3	-	3%
BØ_3 « non-ring »	15,8	4,5	2,6	26%
BØ_3 « ring »	18,9	2,7	2,6	60%

L'environnement BØ_3 à 15,8 ppm qui correspond à environ 30% des unités BØ_3 du système, signent les trièdres « non-ring » qui n'appartiennent pas à une superstructure particulière ; ils participent tout de même à la structure du réseau vitreux en liant entre elles les différents anneaux. Ces BØ_3 « non-ring » peuvent s'apparenter à la bande à 1345 cm^{-1} (BØ_3 « loose ») du spectre Raman Figure 25, selon l'interprétation qu'en donne Hassan *et al.* [113]. Le deuxième environnement à 18,9 ppm correspond aux BØ_3 rassemblés en anneaux, sans distinction sur la nature de ceux-ci (boroxol, triborate ou pentaborate) [12].

Il y a également deux sites distincts dans l'environnement BO_4^- séparés de 1 ppm. En revanche, l'origine de ce dédoublement ne semble pas être discutée dans la littérature. A cette température et composition, les tétraèdres BO_4^- se trouvent presque intégralement dans des anneaux, et le spectre Raman ne montre pas de mode de vibration lié à des unités BO_4^- « loose » qui seraient diluées dans le réseau. De même, on peut exclure la possibilité que certains tétraèdres soient voisins et forment des liaisons $\text{BO}_4^- - \text{BO}_4^-$, ces interactions étant défavorables énergétiquement et apparaissant seulement à plus haute teneur en sodium [117]. Une possible explication à l'origine de ce dédoublement serait qu'un des environnements corresponde aux BO_4^- centraux des unités pentaborate, tandis que l'autre serait plutôt associés aux BO_4^- plus « libres » des triborates, et liés en partie à des BO_3 « non-ring ».

Pour résumé, l'analyse structurale de ce verre nous indique la présence d'anneaux boratés à 3 BO_3 (boroxol) et 2 $\text{BO}_3 + 1 \text{BO}_4^-$ (triborate, pentaborate). La valeur du rapport $N_4 = 0,13$ est cohérente avec la littérature et l'ensemble des tétraèdres de bore sont réunis dans des anneaux boratés. Les trièdres de bore sont soit présents en anneaux (70% des unités), soit dispersés dans le réseau, et permettent de connecter les différentes superstructures entre elles (30%).

3.2. Verre BN35

Le spectre Raman du verre BN35 est donné dans la Figure 29. Par rapport à l'échantillon BN10, la zone des bas nombres d'ondes (350-500 cm^{-1}) et celle entre 1300 et 1500 cm^{-1} sont plus intenses. Par ailleurs, les pics liés aux modes de respiration sont décalés vers les bas nombres d'ondes, et une nouvelle zone apparaît active entre 900 et 1200 cm^{-1} .

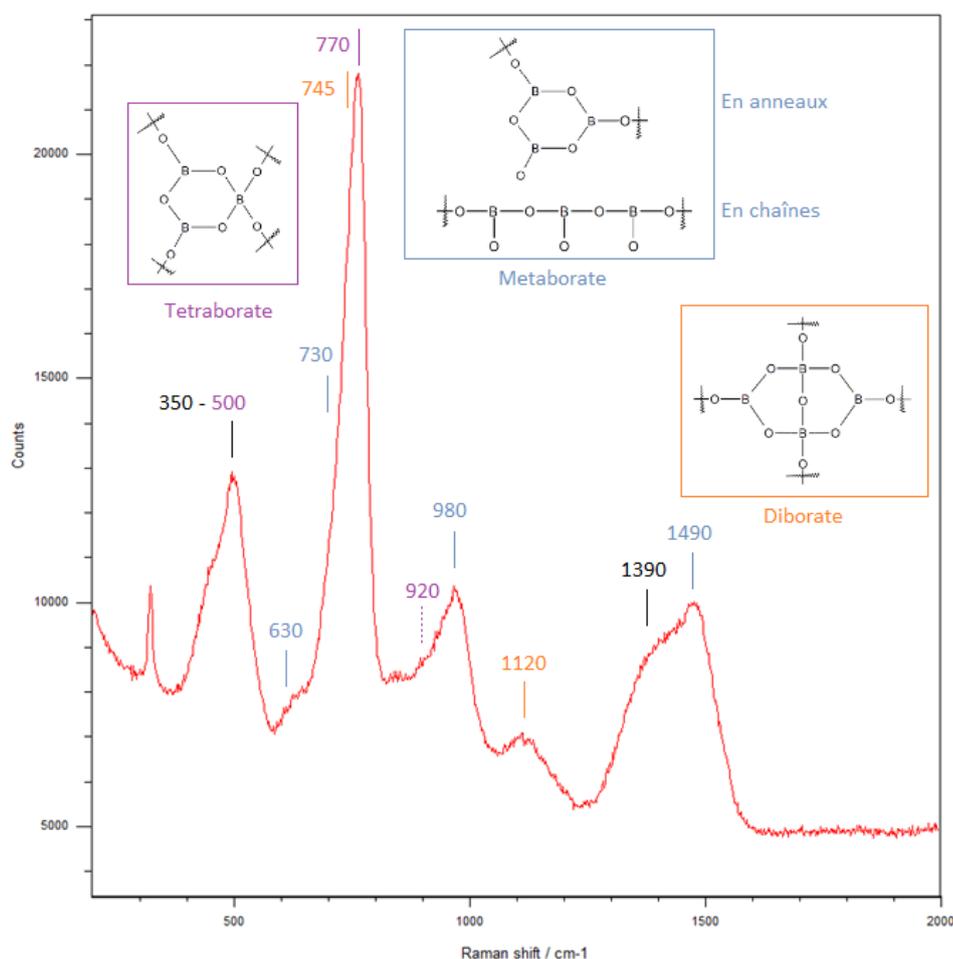


Figure 29 - Spectre Raman du verre BN35 à température ambiante (schémas extraits de la référence [21]).

On ne distingue plus de pics liés aux boroxols (806 cm^{-1}), ces unités étant progressivement, mais rapidement, modifiées et à mesure de l'ajout de sodium en faveur d'anneaux possédant des $\text{B}\emptyset_4^-$ [120]. Le pic vers 770 cm^{-1} , associé aux deux contributions à 500 cm^{-1} et 930 cm^{-1} , traduit la présence d'unités triborates ; on peut noter l'absence du signal à 650 cm^{-1} attribuée aux pentaborates. On note en plus une nouvelle contribution vers 745 cm^{-1} qui correspond au mode de respiration symétrique d'anneaux possédant 1 $\text{B}\emptyset_3$ et 2 $\text{B}\emptyset_4^-$. Celui-ci peut être attribué à des unités diborates dont le mode d'étirement de la liaison $\text{B}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{B}^{\text{V}}$ centrale est présent à 1120 cm^{-1} [12,121].

La présence d'unités dépolymérisées est confirmée par l'apparition de contributions vers 630 cm^{-1} (métaborates en anneaux) et vers 730 cm^{-1} (métaborates en chaînes). Le mode de vibration à 1490 cm^{-1} caractéristique des étirements $\text{B} - \text{O}^-$ est d'ailleurs bien visible. Un autre signal vers 980 cm^{-1} provient de l'étirement des liaisons $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ dans les métaborates en chaînes.

Enfin, la contribution large et intense à 1390 cm^{-1} correspond aux étirements de $\text{B}\emptyset_3$ neutres ; ceux-ci n'appartiennent à aucune superstructure en particulier mais participent à la structure générale du réseau vitreux.

La Figure 30 montre le spectre RMN MAS ^{11}B du verre BN35 et sa déconvolution. On y retrouve les deux massifs typiques des environnements BO_4^- (proche de 0 ppm) et BO_3 (entre 10 et 20 ppm), et le rapport N_4 calculé vaut 0,43 pour cet échantillon. Pour la déconvolution, nous avons suivi le même protocole que pour l'échantillon BN10 ; le spectre MQ-MAS est présenté en Annexe 1 et les paramètres RMN sont regroupés dans le Tableau 5. Contrairement au cas de BN10, le massif des BO_3 , comme celui des BO_4^- , peut être simulé avec une seule contribution. Le déplacement isotrope de 18,6 ppm indique la seule présence de BO_3 « ring ».

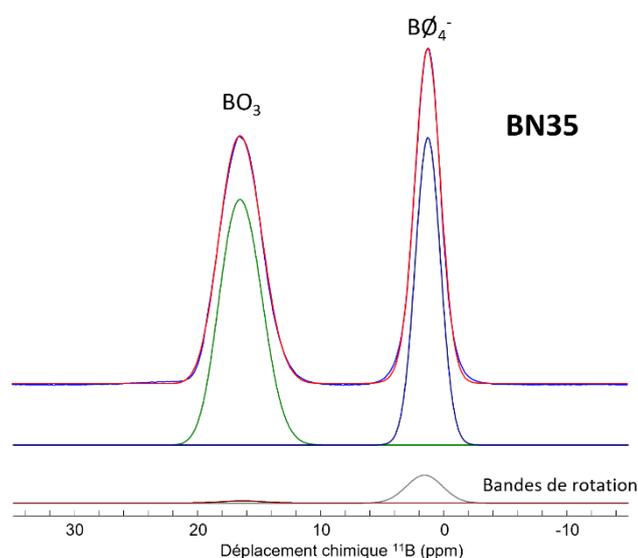


Figure 30 - Spectre RMN MAS du ^{11}B d'un verre BN35 à température ambiante, avec en bleu les données expérimentales, en rouge le spectre simulé, et en dessous les différentes contributions.

Tableau 5 - Paramètres ajustés du spectre RMN MAS du verre BN35.

	Déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm)	Distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (ppm)	Constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz)	Fraction du spectre
$\text{B}\emptyset_4^-$	1,3	2,4	-	43%
BO_3	18,6	2,9	2,5	57%

Montouillout *et al.* ont montré, par une étude RMN MAS et MQ-MAS du ^{11}B sur des borates de lithium, que l'environnement BO_3 devenait unique à partir de 15% mol de Li_2O [13]. La disparition d'unités isolées et la formation de NBO se traduit dans ce cas par un shift du déplacement chimique vers la gauche, plutôt que par l'apparition/disparition de sites distincts. La présence d'un site BO_3 unique pour le verre BN35 peut indiquer que les $\text{B}\emptyset_3$ neutres (1390 cm^{-1} Figure 29) ont un environnement local proche des trièdres de bore réunis en anneaux mais aussi des trièdres $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$, contrairement aux $\text{B}\emptyset_3$ « loose » présents dans le verre BN10. Cet unique site est donc représentatif de l'environnement local des trièdres de bore polymérisés ou possédant un NBO.

L'analyse structurale de ce verre nous indique la présence d'anneaux boratés à $2\text{ B}\emptyset_3 + 1\text{ B}\emptyset_4^-$ (triborates) et $1\text{ B}\emptyset_3 + 2\text{ B}\emptyset_4^-$ (diborates). La valeur du rapport $N_4 = 0,43$ est supérieure à celle du verre BN10 (0,13), cette tendance s'explique par la compensation d'un plus grand nombre de $\text{B}\emptyset_4^-$ avec l'ajout de Na_2O dans le réseau boraté. Par ailleurs, la teneur en sodium est suffisante pour qu'il y ait formation de trièdres $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ dépolymérisés, réunis dans des unités métaborates [13,22,117]. Enfin, les unités isolées disparaissent progressivement au profit de polyèdres de bore mieux intégrés dans les superstructures.

4. Structure des verres de la série K1 à température ambiante

Cette quatrième section concerne l'étude structurale des verres SBN de la série K1 à température ambiante, réalisée de façon analogue aux borates de sodium BN10 et BN35 vus précédemment. Avant toute chose, il est important de rappeler que le système SBN est connu pour présenter une structure hétérogène même lorsque les verres sont obtenus par refroidissement rapide [30,43,122]. Dans cette section, nous partons du postulat que nos verres trempés sont bel et bien homogènes et ne présentent pas de séparation de phase. Cependant, nous verrons dans le Chapitre 6 que ce n'est pas aussi évident.

Les spectres Raman des verres SBN4-K1, SBN7-K1, SBN10-K1 et SBN25-K1 sont présentés dans la Figure 31. L'analyse des spectres de ces systèmes est rendue plus difficile du fait de la superposition des bandes relatives aux liaisons $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ et aux liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. De plus, des contributions $\text{Si} - \text{O} - \text{B}$ peuvent également apparaître en fonction du rapport $R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ des échantillons [14,15,123]. Pour gagner en lisibilité, les Figure 32 et Figure 33 montrent à nouveau ces spectres, mais sur des intervalles réduits (respectivement $350 - 850\text{ cm}^{-1}$ et $900 - 1700\text{ cm}^{-1}$).

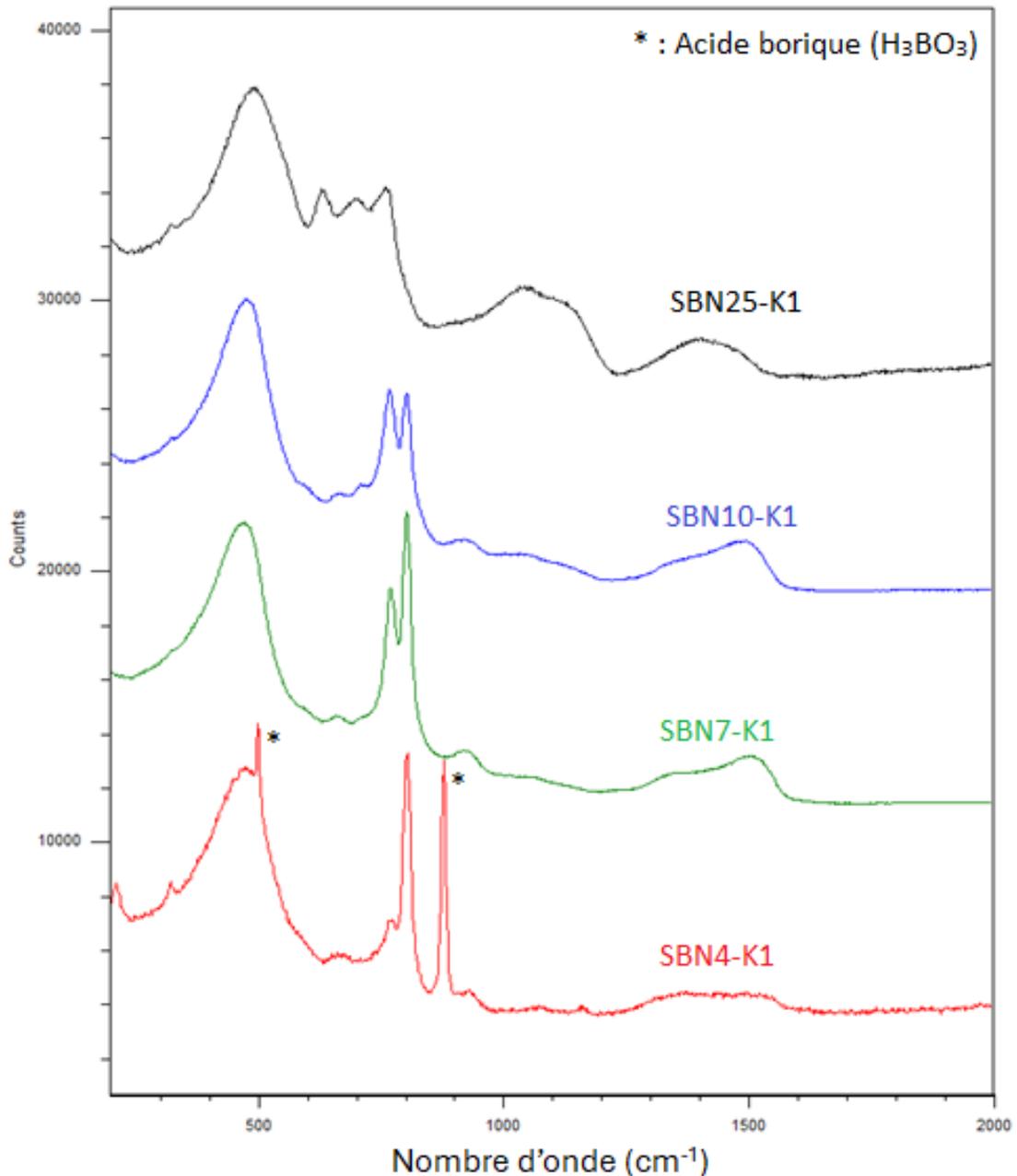


Figure 31 - Spectres Raman des verres de la série K1 à température ambiante.

La bande très large vers 470 cm^{-1} est beaucoup plus intense dans les borosilicates et est caractéristique de la silice vitreuse. Celle-ci correspond aux modes de pliage des liaisons Si – O – Si ainsi qu'à la respiration d'anneaux silicatés à 6, 5 ou 4 membres [114]. Un mode de vibration est présent vers 580 cm^{-1} (Figure 32) correspondant aux respirations symétriques d'anneaux type reedmergnerites constitués d'un $B\emptyset_4^-$ et de trois silicium Q^4 [124]. L'intensité de ce pic semble augmenter à mesure que la teneur en sodium augmente, mais reste relativement faible pour les verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1.

Le mode de vibration associé aux anneaux métaborates (630 cm^{-1}) est présent pour le verre SBN25-K1 et montre qu'une partie du sodium agit comme modificateur de réseau en créant des NBO sur des trièdres de bore. La bande associée aux étirements B – O⁻ des $B\emptyset_2O^-$ sur ces métaborates se trouve autour de 1480 cm^{-1} . Pour le verre SBN25-K1, Manara *et al.* ont proposé que la présence d'unités en anneaux type danburite, constituées de deux BO_4^- et de deux SiO_4 , pouvait également donner lieu à un mode de vibration vers 630 cm^{-1} [124]. Enfin, l'apparition d'un mode vers 710 cm^{-1} pour le verre SBN7-K1, pourrait être associée à la présence de métaborates en chaînes.

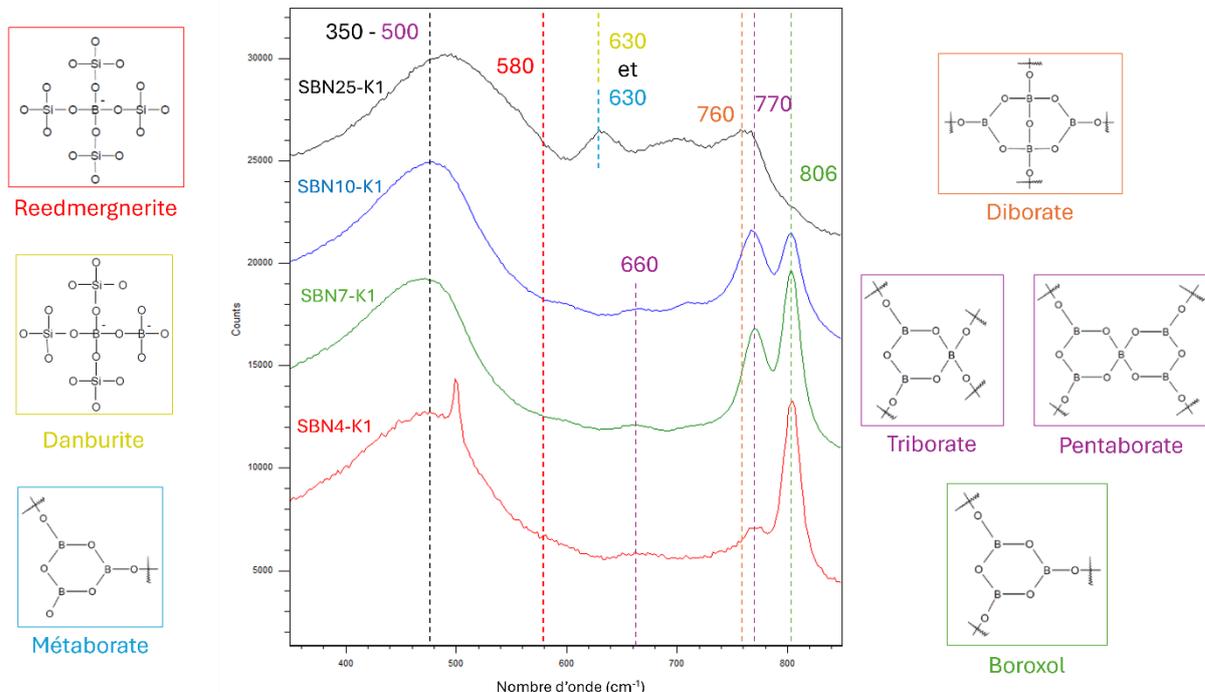


Figure 32 - Spectres Raman des verres de la série K1 à température ambiante, sur l'intervalle 350 – 850 cm^{-1} (schémas pris de [21]).

Le mode de respiration symétrique caractéristique du boroxol à 806 cm^{-1} est très présent pour le SBN4-K1 et son intensité décroît rapidement à mesure que la teneur en oxyde de sodium augmente, jusqu'à presque disparaître pour le SBN25-K1. Le mode de vibration entre $1200\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$, attribué aux oxygènes et/ou BO_3 reliant des boroxols évolue de la même façon. L'intensité du pic à 770 cm^{-1} , attribué à des anneaux à $2 \text{B}\text{O}_3 + 1 \text{B}\text{O}_4^-$, évolue dans l'autre sens et augmente avec R . De plus, l'existence du mode de vibration à 660 cm^{-1} indique la présence d'unités pentaborates en plus des triborates. Enfin, on identifie la présence de diborates ($1 \text{B}\text{O}_3 + 2 \text{B}\text{O}_4^-$) dont l'intensité du pic à 760 cm^{-1} augmente également avec la teneur en sodium, et dont on retrouve le mode de vibration interne $\text{B}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{B}^{\text{IV}}$ vers 1080 cm^{-1} .

Les modes de vibration associés aux étirements Si – O d'unités Q^3 et Q^4 sont présentes sur le spectre du verre SBN25-K1, à respectivement 1050 et 1150 cm^{-1} (Figure 33) [20,27,114,124,125]. Ces modes sont très peu visibles sur le spectre des verres pauvres en sodium.

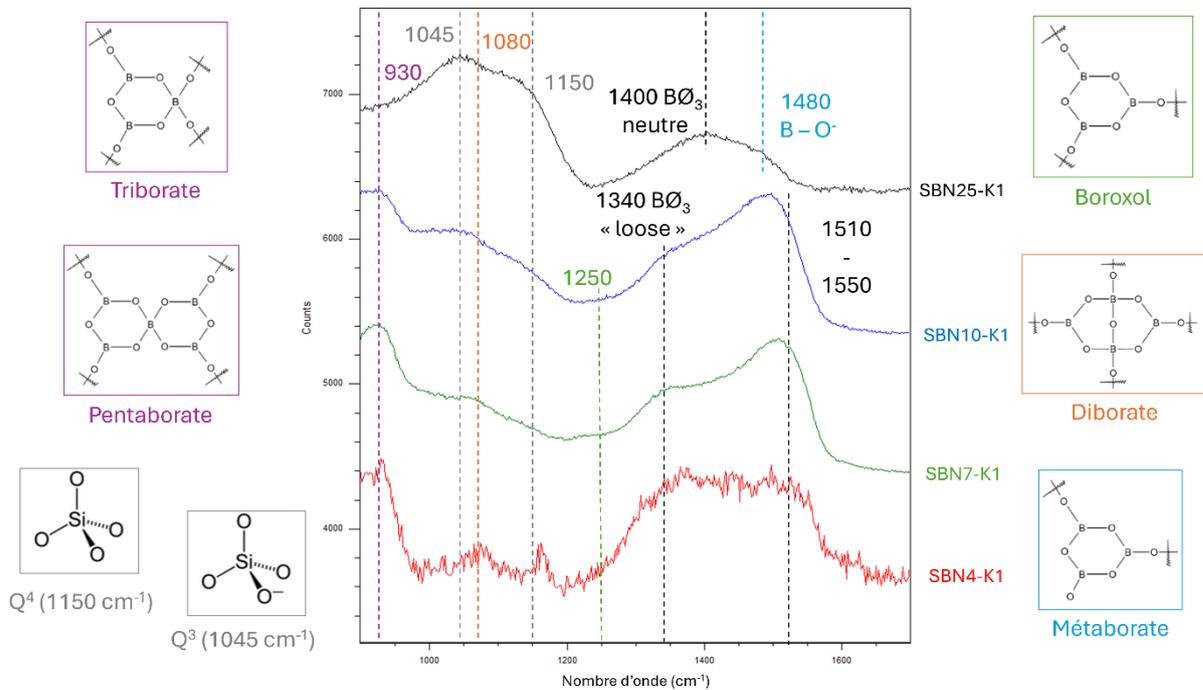


Figure 33 - Spectres Raman des verres de la série K1 à température ambiante, sur l'intervalle 900 – 1700 cm^{-1} (schémas pris de [21]).

Dans l'intervalle entre 1250 et 1600 cm^{-1} , on retrouve deux modes de vibration principaux pour les verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1, le premier étant vers 1340 cm^{-1} et correspondant aux étirements B – O d'unités BØ_3 « loose ». Le deuxième se trouve entre 1510 et 1550 cm^{-1} et diminue rapidement lorsque la teneur en sodium augmente, jusqu'à disparaître du spectre du SBN25-K1. Comme déjà expliqué dans le cas des verres binaires, l'origine de ce mode de vibration est mal comprise et peut être liée soit à des vibrations d'unités BØ_3 en lien avec les anneaux boroxols, soit à des vibrations de liaison $\text{BØ}_3 - \text{BØ}_4^-$ [113,115,116]. Pour le verre SBN25-K1, la bande se situant autour de 1400 cm^{-1} correspond aux étirements B – O d'unités BØ_3 neutres.

Pour compléter l'étude structurale, l'environnement du bore a été étudié par RMN MAS ^{11}B à haut champ (850 MHz, Figure 34) où les deux environnements BO_3 et BO_4^- sont distincts. Le rapport N_4 a été déterminé par intégration de l'aire des pics. Comme attendu, il augmente avec la teneur en sodium, et varie de 0,10 pour l'échantillon SBN4-K1 jusqu'à 0,54 pour l'échantillon SBN25-K1 en suivant parfaitement le modèle de Dell *et al.* [14,15].

Les formes de raies étant complexes, en particulier pour le signal des BO_3 , nous avons acquis des spectres 2D MQ-MAS.

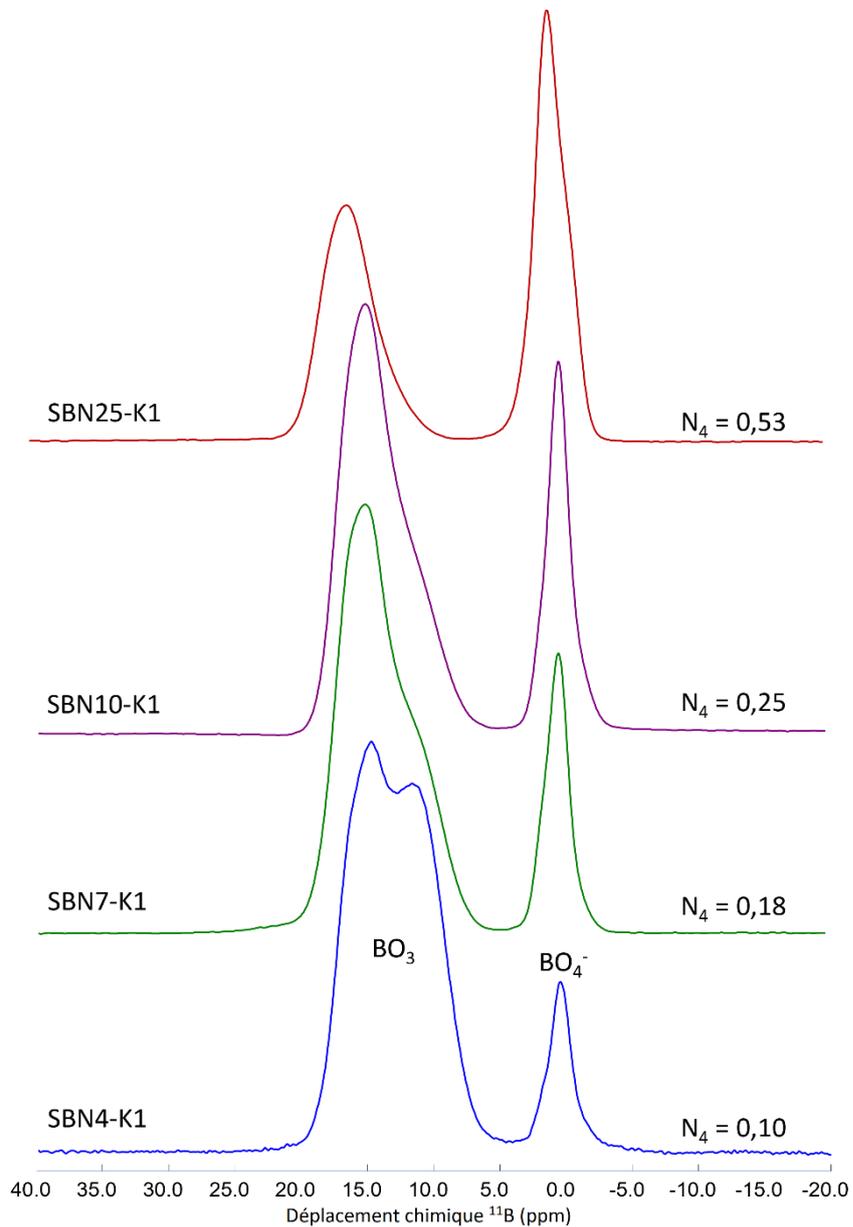


Figure 34 - Spectre RMN MAS du ^{11}B des verres de la série K1.

Un exemple de spectre 2D ^{11}B MQ-MAS acquis à 400 MHz pour l'échantillon SBN7-K1 (Figure 35) met en évidence deux sites différents dans l'environnement du BO_3 , celui des trièdres « non-ring » dont le déplacement chimique isotrope δ_{iso} est de 13,5 ppm, et celui des trièdres « ring » est de 17,8 ppm (Figure 36 et Tableau 6). L'intensité relative du premier site diminue fortement avec l'augmentation du sodium, surtout entre l'échantillon SBN4-K1 et les autres. Deux sites du BO_4^- sont également présents, le premier à 0,3 ppm et l'autre à 1,4 ppm. Ces différents sites sont présents sur les spectres 2D des quatre échantillons.

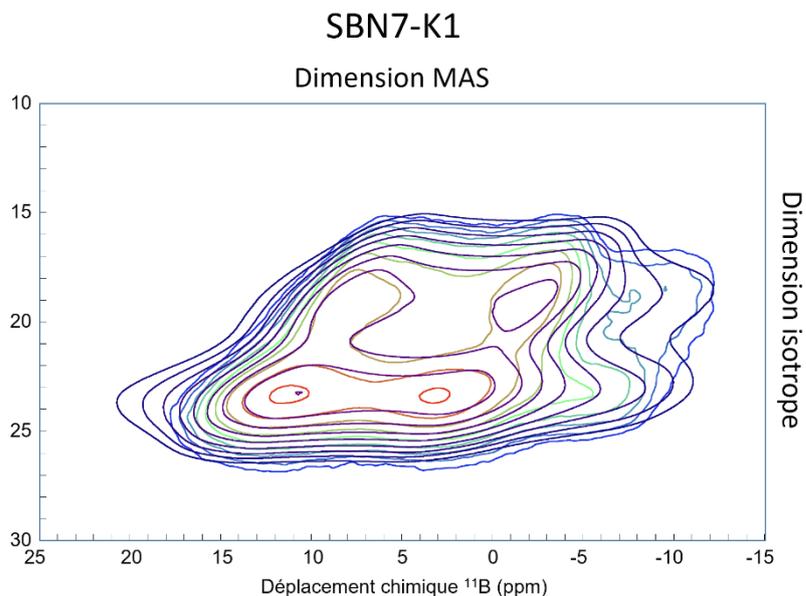


Figure 35 – Spectre 2D MQ-MAS ^{11}B d'un verre SBN7-K1 à température ambiante acquis à 400 MHz.

En étudiant l'environnement du ^{11}B de différents borosilicates d'alcalins, Du et Stebbins ont rapporté la présence de deux sites pour le BO_4^- [19]. En comparant les déplacements δ_{iso} mesurés dans leurs verres à ceux de minéraux borosilicatés, les auteurs ont attribué le premier site ($\delta_{iso} = -2 \text{ ppm}$) à des tétraèdres de bore entourés par quatre silicium ($\text{B}^{\text{IV}}(\text{OB}, 4\text{Si})$), et le second ($\delta_{iso} = 0 \text{ ppm}$) à des BO_4^- entourés par trois silicium et un bore ($\text{B}^{\text{IV}}(\text{1B}, 3\text{Si})$). Ces sites présentent un déplacement chimique comparable à l'environnement BO_4^- de la reedmergnerite NaBSi_3O_8 ($\delta_{iso} = -1,9 \text{ ppm}$) et de la danburite $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\delta_{iso} = 0,7 \text{ ppm}$) respectivement [126].

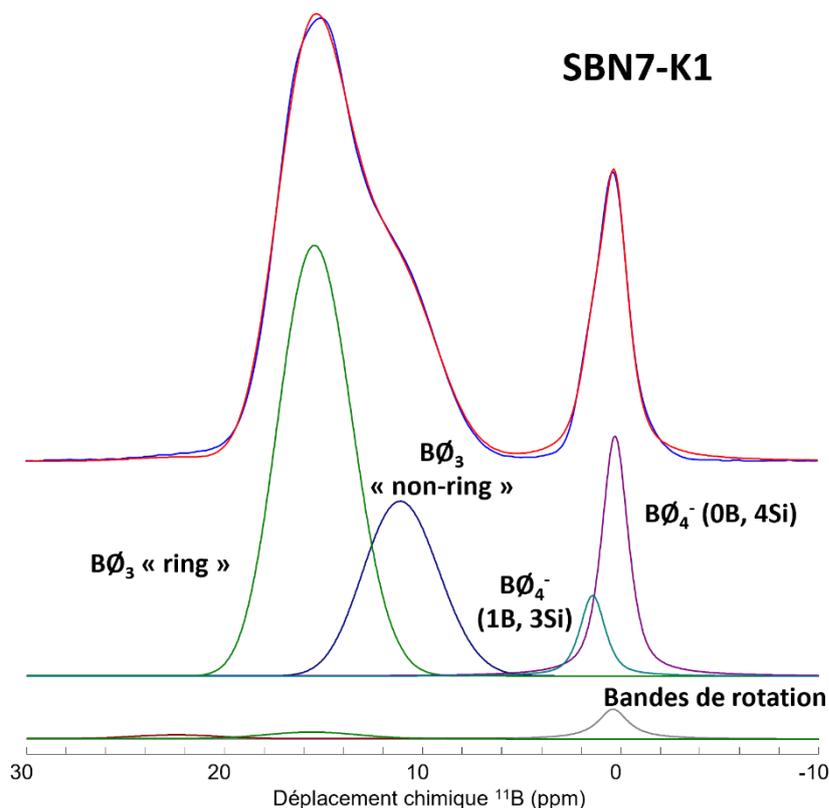


Figure 36 - Spectre RMN MAS du ^{11}B d'un verre SBN7-K1 avec, en bleu les données expérimentales, en rouge le spectre simulé, et en-dessous les différentes contributions.

Tableau 6 - Paramètres ajustés du spectre RMN MAS du verre SBN7-K1.

	Déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm)	Distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (ppm)	Constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz)	Fraction du spectre
$B\emptyset_4^-(OB, 4Si)$	0,3	1,6	-	14%
$B\emptyset_4^-(1B, 3Si)$	1,4	1,5	-	5%
$B\emptyset_3$ « non-ring »	13,5	3,3	2,6	24%
$B\emptyset_3$ « ring »	17,8	3,1	2,6	57%

Le premier site $B\emptyset_4^-$ à 0,3 ppm est prédominant dans le verre SBN7-K1, qui, d'après le Raman, ne contient que des unités borosilicatées type reedmergnerites et contribue à 74% du spectre de cet environnement (82% pour l'échantillon SBN4-K1 et 70% pour l'échantillon SBN10-K1, Tableau 7). Pour le verre SBN25-K1, contenant à priori des unités danburites en plus des reedmergnerites (Tableau 7), le même site (shifté à -0,6 ppm) contribue seulement à 21% du spectre de l'environnement $B\emptyset_4^-$. Ainsi, nous suggérons que ce premier site à 0,3 ppm, pour le verre SBN7-K1, est un site $B\emptyset_4^-(OB, 4Si)$, tandis que celui à 1,4 ppm est un site $B\emptyset_4^-(1B, 3Si)$, l'ajout d'oxyde de sodium favorisant la création d'unités borosilicatées « plus mélangées » (danburites plutôt que reedmergnerites).

Tableau 7 - Paramètres ajustés du spectre RMN MAS des verres SBN4-K1, SBN10-K1 et SBN25-K1.

	Déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm)	Distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (ppm)	Constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz)	Fraction du spectre
SBN4-K1				
$B\emptyset_4^-(OB, 4Si)$	0,4	1,6	-	9%
$B\emptyset_4^-(1B, 3Si)$	1,4	1,5	-	2%
$B\emptyset_3$ « non-ring »	13,5	3,3	2,6	45%
$B\emptyset_3$ « ring »	17,8	2,8	2,6	44%
SBN10-K1				
$B\emptyset_4^-(OB, 4Si)$	0,2	1,6	-	19%
$B\emptyset_4^-(1B, 3Si)$	1,1	1,5	-	7%
$B\emptyset_3$ « non-ring »	13,4	2,7	2,6	18%
$B\emptyset_3$ « ring »	17,6	2,8	2,6	56%
SBN25-K1				
$B\emptyset_4^-(OB, 4Si)$	-0,6	1,6	-	11%
$B\emptyset_4^-(1B, 3Si)$	1,0	1,5	-	41%
$B\emptyset_3$ « non-ring »	15,2	2,7	2,6	7%
BO_3 « ring »	18,6	2,8	2,6	41%

Cette étude montre que la structure des verres SBN pauvres en sodium est relativement proche de celle des borates de sodium. Les pics liés aux modes de respiration symétrique entre 600 et 806 cm^{-1} sont intenses, ce qui est en faveur d'une proportion importantes d'unités boratées dans le réseau vitreux. La contribution du réseau silicaté est mise en évidence par spectroscopie Raman principalement avec l'existence de la bande très intense autour de 470 cm^{-1} et des modes de vibration entre 1050 et 1150 cm^{-1} (étirements d'unités Q^3 et Q^4 respectivement). L'attribution des sites $B\emptyset_4^-$ est lié à la proximité du bore avec le silicium dans le réseau. Pour le verre SBN25-K1, la proportion d'unités boratées diminue en faveur de la proportion d'unités borosilicatées et d'unités plus simples ($B\emptyset_3$ neutres), signe que le réseau vitreux tend à s'homogénéiser quand la teneur en Na_2O , ou plus généralement le rapport R , augmente [15].

Conclusion du Chapitre 3

Tous les verres élaborés au CEMHTI ont été synthétisés par le procédé classique de fusion/trempe à partir de précurseurs SiO_2 , H_3BO_3 et Na_2CO_3 . Quatre familles d'échantillons ont été élaborées au total. Les deux premières concernent six verres dans le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (SBN). La première série (SBN4-K1, SBN7-K1, SBN10-K1, SBN25-K1) varie en teneur de sodium (4 à 25 %mol Na_2O) avec un rapport $K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]} = 1$. La deuxième série (SBN10-K0,5, SBN10-K1, SBN10-K2) présente une teneur fixe en Na_2O (10 %mol) et avec un rapport K variant de 0,5 à 2. La troisième série, issue d'une collaboration avec le CEA Marcoule, inclut des verres SBN contenant de l'oxyde de molybdène (SBN-M0, SBN-M1,5, SBN-M3, SBN-M5) pour des teneurs de 0 à 5 %mol de MoO_3 . Seul le verre sans molybdène (SBN-M0) a été élaboré au CEMHTI. Les verres SBN25-K1 et SBN-M0 sont supposés rester homogènes lors de leur traitement thermique ou refroidissement lent depuis la fonte, contrairement aux autres compositions. Enfin, deux borates de sodium BN10 et BN35 avec respectivement 10 et 35 %mol de Na_2O ont été également élaborés.

Une étude de la structure des verres BN et SBN (série K1) a été proposée à température ambiante par spectroscopies Raman et RMN MAS ^{11}B . Les verres BN ont une structure riche en anneaux boratés dont la nature dépend de la quantité d'unités $\text{B}\emptyset_3$, $\text{B}\emptyset_4^-$ et $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ (trièdre de bore avec un oxygène non pontant). Lors de l'ajout de Na_2O , des $\text{B}\emptyset_4^-$ sont formés au détriment des $\text{B}\emptyset_3$ jusqu'à atteindre un maximum, puis des $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ sont formés au détriment des $\text{B}\emptyset_4^-$. Deux environnements ont été mis en évidence par RMN MAS ^{11}B , un environnement BO_4^- vers 0 ppm et un environnement BO_3 entre 10 et 20 ppm. La présence de deux sites a été identifiée par RMN MQ-MAS ^{11}B pour le verre BN10, l'un correspondant aux $\text{B}\emptyset_3$ présents dans les anneaux boratés, et l'autre à plus bas déplacement chimique aux $\text{B}\emptyset_3$ « loose » hors anneaux. Deux sites proches ont également été identifiés dans l'environnement $\text{B}\emptyset_4^-$. Le verre BN35 n'a présenté qu'un seul site par environnement.

Les verres SBN à faible teneur en sodium (< 10%mol Na_2O) présentent une structure proche du verre BN10, c'est-à-dire avec une forte présence d'anneaux boratés et sans NBO, en plus des caractéristiques d'un réseau silicaté (modes de vibration intense entre 350 et 500 cm^{-1} , modes d'étirements des silicium $\text{Q}^4 \text{Si}\emptyset_4$). Le réseau vitreux du SBN25-K1 présente moins d'anneaux boratés et plus d'anneaux borosilicatés, ce qui va dans le sens d'une meilleure mixité entre le silicium et le bore. La présence d'unités silicium $\text{Q}^3 (\text{Si}\emptyset_3\text{O}^-)$ a été identifiée de même que celles d'unités $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$. La RMN de ces quatre SBN a mis en évidence la présence des deux sites $\text{B}\emptyset_3$ (anneaux et hors anneaux) identifiés sur le BN10, ainsi que de deux sites $\text{B}\emptyset_4^-$. Le premier a été attribué à la présence de bores tétraédriques entourés par quatre silicium $\text{B}^{\text{IV}}(\text{OB}, 4\text{Si})$, d'avantages présents quand le réseau vitreux est hétérogène, et celui à plus haut déplacement chimique à la présence d'espèces $\text{B}^{\text{IV}}(1\text{B}, 3\text{Si})$.

Les résultats obtenus concordent avec la littérature et serviront de base à l'étude structurale en température de ces mêmes échantillons dans le Chapitre 6.

Chapitre 4 : Etude des fontes borosilicatées

Ce chapitre est consacré à l'étude de la séparation de phase de fontes borosilicatées lors de leur refroidissement, principalement par spectroscopie d'impédance électrique (SI). Avant de présenter les résultats relatifs à ces fontes, nous expliquerons la procédure de calibration de la cellule utilisée pour la caractérisation électrique, étape indispensable pour obtenir le facteur géométrique et remonter ainsi à la conductivité électrique à partir des mesures d'impédance. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus pour l'oxyde ternaire SBN25-K1 qui nous a servi de référence homogène, et enfin ceux des différentes fontes présentes dans la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire SBN. Les données de conductivité électrique de ces échantillons ont été complétées par des analyses thermiques effectuées par DSC ainsi que des données structurales obtenues par DRX *in situ* en température d'une part, et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à température ambiante, sur des échantillons post-mortem, d'autre part.

La cinétique de séparation de phase depuis la haute température a également été étudiée sur la fonte SBN7-K1 et sera aussi présentée dans ce chapitre. Pour ces expériences, la conductivité a été mesurée lors de différents isothermes pendant plusieurs centaines d'heures en partant d'un état fondu homogène.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre concernera la caractérisation électrique de fontes SBN avec ajout d'oxyde de molybdène MoO₃. Ces systèmes d'intérêts nucléaires ont été étudiés dans le cadre d'une collaboration que j'ai initiée avec le CEA Marcoule. Le molybdène, qui se retrouve dans les déchets nucléaires de haute activité, est connu pour augmenter fortement la tendance à la démixtion même pour de faibles teneurs de MoO₃ (à partir de 1% mol environ).

1. Calibration des électrodes

La cellule utilisée pour caractériser les fontes d'oxyde doit être calibrée avant chaque série de mesures afin de déterminer le facteur géométrique. La valeur de ce dernier dépend de nombreux paramètres dont les plus importants sont la nature et la géométrie du creuset, la hauteur de la fonte dans le creuset ainsi que la profondeur d'immersion des électrodes dans la fonte.

Nous avons étudié l'influence de ces deux derniers paramètres (hauteur de la fonte h et profondeur d'immersion d) en utilisant un creuset Pt-10%Rh (Figure 37) et une solution KCl 1M de conductivité $\sigma_{KCl}(25\text{ }^\circ\text{C}) = 0,109\text{ S/cm}$ [98]. La solution est préparée en diluant 14,9 g de poudres de chlorure de potassium séchées à l'étuve ($T = 70\text{ }^\circ\text{C}$) pendant une nuit dans une fiole de 200 mL contenant de l'eau distillée. L'ensemble est mélangé par agitateur magnétique pendant 15 min, la solution obtenue est ensuite utilisée dans les minutes qui suivent la préparation pour éviter que l'évaporation ne modifie sa concentration. L'influence de la profondeur d'immersion des électrodes a été étudiée pour deux hauteurs différentes de solution dans le creuset, $h = 21\text{ mm}$ et $h = 26\text{ mm}$. Les électrodes sont mises au contact de la surface de la fonte puis plongées de $d = 1\text{ mm}$ à $d = 10\text{ mm}$ par pas de 1 mm, une mesure d'impédance entre 1 MHz et 1 Hz est ensuite effectuée à chaque pas.

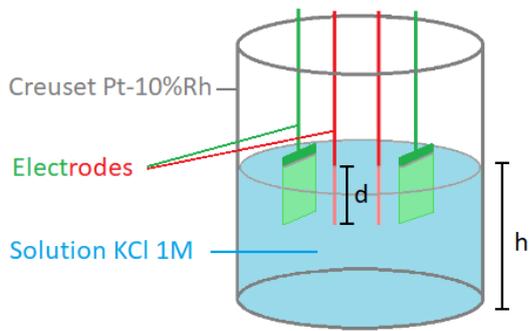


Figure 37 - Schéma de la calibration des électrodes.

Par soucis de lisibilité, nous avons représenté dans les Figure 38a et 38b les diagrammes de Nyquist correspondant à 5 profondeurs d'immersion pour chacune des deux hauteurs de solution dans le creuset. La partie verticale présente à haute fréquence ($-X < 0$) correspond aux effets inductifs liés aux fils de connexion et aux électrodes, effets d'autant plus visibles que l'impédance mesurée est faible [72]. La partie de la courbe située à plus basse fréquence ($-X > 0$) tire son origine de l'accumulation des charges électriques au niveau des électrodes de platine, qui sont ici bloquantes pour les cations. Ce phénomène bien connu de polarisation d'électrodes (PE) est d'autant plus important que les charges sont mobiles dans le milieu [127]. La résistance statique R_{dc} de la solution est déterminée à l'intersection de la courbe avec l'axe des réels, là où la partie imaginaire est nulle (vers 100 kHz). La relation $f_{geo} = \sigma_{KCl}^{théo}(T_{amb}) \cdot R_{mesuré}(T_{amb})$ (Equation 37) permet alors de déterminer le facteur géométrique associé à chaque profondeur d'immersion.

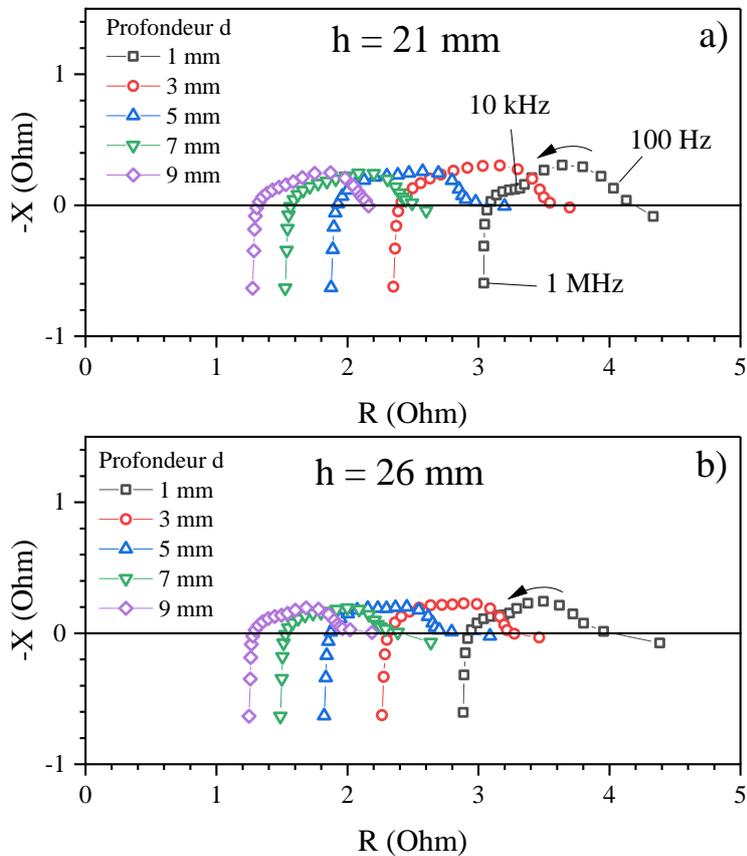


Figure 38 - Diagrammes de Nyquist pour une solution de KCl 1M pour deux hauteurs de solution, a) $h = 21 \text{ mm}$ et b) $h = 26 \text{ mm}$, et différentes profondeurs d'immersion des électrodes. La fréquence croît dans le sens de la flèche dans les deux graphes.

La Figure 39 présente l'évolution du facteur géométrique déterminé par calibration en fonction de la profondeur d'immersion des électrodes, pour les deux hauteurs de solution. Tout d'abord, on peut constater que les deux courbes sont très proches (voire confondues) pour des profondeurs d'immersion supérieures à $d = 4$ mm, ce qui met en évidence la faible influence de la hauteur de solution h sur $f_{géo}$. D'autre part, le facteur géométrique varie assez rapidement au début de l'immersion et tend à se stabiliser lorsque la profondeur d'immersion dépasse $d = 7$ mm. La variation assez rapide de $f_{géo}$ correspondant aux faibles profondeurs pourrait s'expliquer par la présence du ménisque qui se forme sur la paroi du creuset et des électrodes, dont l'influence diminuerait lorsque la profondeur d'immersion augmente.

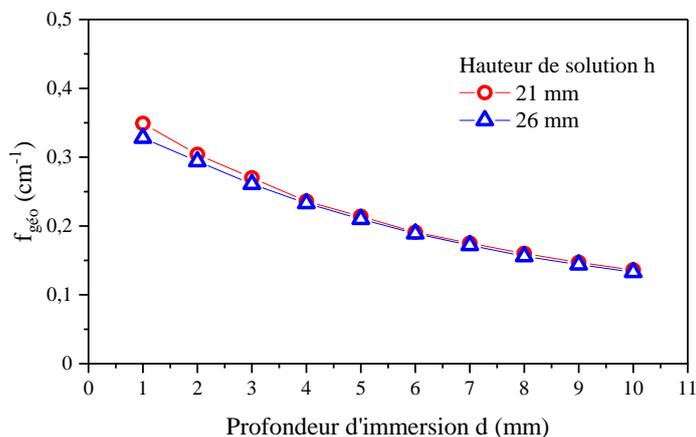


Figure 39 - Evolution du facteur géométrique $f_{géo}$ en fonction de la profondeur d'immersion des électrodes dans la solution KCl pour deux hauteurs de solution ($h = 21$ mm et $h = 6$ mm) dans le creuset.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi de fixer, pour toutes les mesures effectuées dans cette thèse, la hauteur initiale de verre à $h = 25$ mm et la profondeur d'immersion des électrodes à $d = 8$ mm. Une incertitude sur la profondeur d'immersion ($1/20$ mm) aura alors un effet négligeable sur le facteur géométrique de la cellule de mesure. Bien que l'on suppose que $f_{géo}$ ne varie pas lors d'un cycle thermique, il faut avoir conscience que la fonte se rétracte lors de son refroidissement, ce qui fait diminuer la profondeur d'immersion des électrodes et donc accroître le facteur géométrique. La conductivité mesurée, surtout en dessous de T_g , est alors très légèrement différente de la conductivité réelle de la fonte [72,97]. Il est important de bien garder cette considération en mémoire lors de l'interprétation des courbes de conductivité.

2. Fonte homogène (SBN25-K1)

Comme mentionné au Chapitre 3, le verre SBN25-K1 a été choisi comme référence car sa composition nominale tombe en dehors de la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire du système SBN (Figure 23). En effet, d'après le diagramme de phase trouvé dans la bibliographie [32], un échantillon de cette composition ne devrait pas subir de séparation de phase quel que soit son histoire thermique. En outre, la teneur importante en sodium (25%mol Na₂O) de cette composition, et donc son caractère relativement conducteur, permet la mesure de σ_{dc} sur un large intervalle de température allant de 1300 °C jusqu'à environ 300 °C.

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus pendant le refroidissement de la fonte à la vitesse de 5 °C/min. Au moins deux cycles de mesures ont été effectués pour s'assurer de la reproductibilité des mesures. Les données obtenues par spectroscopie d'impédance ont été complétées par une analyse thermique en DSC et des mesures de DRX *in situ*, réalisées avec la même histoire thermique que celle en conductivité.

2.1. Evolution de la conductivité avec la fréquence

La Figure 40 montre les courbes, pour l'échantillon SBN25-K1, de la partie réelle de la conductivité électrique σ' obtenue à l'aide de l'Equation 35 en fonction de la fréquence et à plusieurs températures allant de l'état fondu jusqu'à l'état solide en dessous de T_g . Différents comportements peuvent être observés sur ces courbes en fonction de la fréquence et de la température. En effet, on constate la présence d'un plateau plus ou moins étendu (traits en pointillés) dans la zone centrale de chaque courbe, correspondant approximativement à la valeur de conductivité statique σ_{dc} de l'échantillon à la température donnée. Rappelons que la conductivité statique est liée aux sauts des cations Na^+ sur de longues distances dans le réseau vitreux [74]. On constate également que σ_{dc} augmente de manière importante avec la température (environ 4 ordres de grandeur dans l'intervalle présenté sur le graphique).

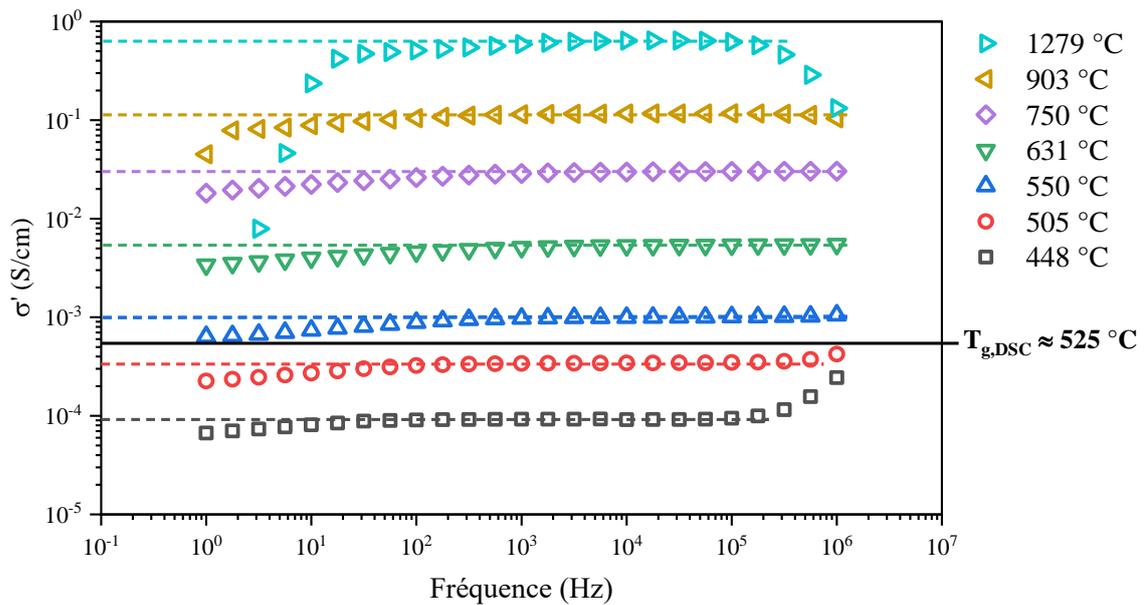


Figure 40 - Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour l'échantillon SBN25-K1.

D'autre part, l'augmentation de la conductivité observée à haute fréquence et pour les basses températures, correspond à la partie dispersive ou relaxationnelle qui a pour origine le déplacement des porteurs de charge à l'échelle locale (sites anioniques voisins). Cette partie se déplace vers les plus hautes fréquences à mesure que la température augmente, de telle sorte qu'elle n'est plus observable au-delà de 550 °C. En effet, plus la température augmente, plus les porteurs de charge sont mobiles et plus cette dispersion est décalée vers les hautes fréquences [87,92]. Pour des températures supérieures à 600 °C, la relaxation se produit à des fréquences supérieures à 1 MHz, c'est-à-dire en dehors de la gamme de mesure de notre impédancemètre. La diminution de conductivité observée cette fois-ci à partir de 900 °C est due à l'effet inductif créé par le champ électrique alternatif traversant les fils et les électrodes de mesure [72]. Enfin, la diminution de la conductivité observée aux basses fréquences visible à partir de 448 °C, et dont l'amplitude augmente avec la température, est liée au phénomène bien connu de polarisation des électrodes (PE) qui résulte de l'accumulation des charges au voisinage des électrodes (bloquantes) de platine [127].

La représentation de l'impédance sur un diagramme de Nyquist (ou Cole-Cole) permet une visualisation plus complète et plus précise de ces différents phénomènes. Dans ce diagramme, l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-X$) est représentée en fonction de sa partie réelle (R) comme le montre la Figure 41, pour les mêmes températures que celles de la Figure 40.

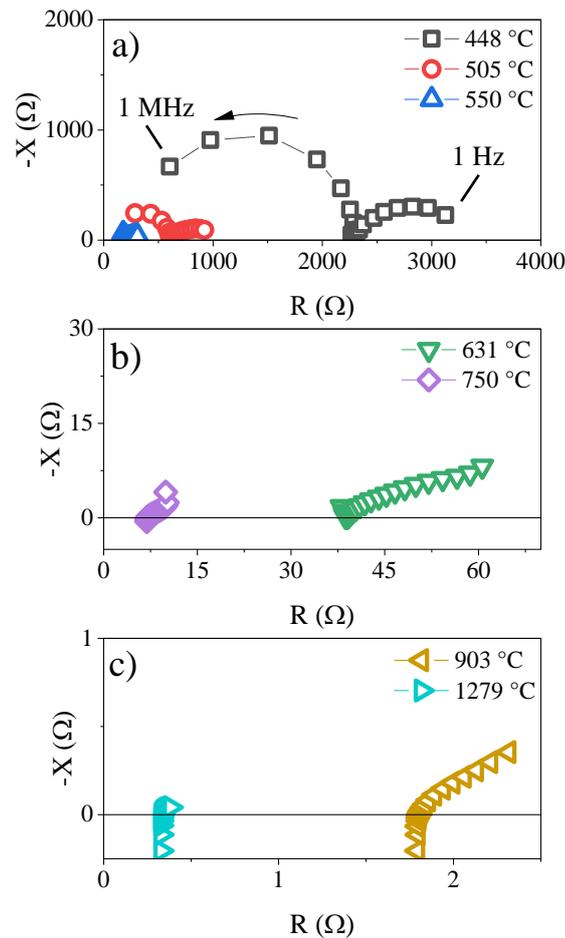


Figure 41 - a), b), c) Diagrammes de Nyquist de l'échantillon SBN25-K1 à différentes températures. La fréquence croît dans le sens de la flèche dans la figure a).

Aux basses températures (Figure 41a), le demi-cercle de gauche représente la partie relaxationnelle de la conductivité (hautes fréquences) alors que celui de droite représente la polarisation des électrodes (basses fréquences). L'intersection de la courbe sur l'axe des abscisses entre ces deux contributions, et qui correspond à une partie imaginaire nulle ($X = 0$), permet de déterminer la résistance directe R_{dc} qui est liée à la conductivité statique σ_{dc} par la relation suivante :

$$\sigma'(f) = \sigma_{dc} = \frac{f_{géo}}{R_{dc}} \quad (\text{Equation 38})$$

où $f_{géo}$ représente le facteur géométrique obtenue par calibration. Il est à noter que la valeur de la conductivité directe déterminée à partir de cette équation pour chaque température est en accord avec la valeur du palier de σ' (traits en pointillés) dans la Figure 40. Comme déjà constaté, l'arc de cercle correspondant à la relaxation diminue rapidement puis tend à disparaître au-delà de 631 °C. Par ailleurs, à partir de 903 °C, la courbe est dominée par la partie verticale liée aux effets inductifs mentionnés plus haut.

2.2. Evolution de la conductivité avec la température

Les valeurs de la conductivité statique σ_{dc} extraites du diagramme de Nyquist pour chaque température sont présentées dans la Figure 42 dans un diagramme d'Arrhenius ($\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$) en fonction de $1000/T$ (avec T en K). Deux comportements différents peuvent être observés sur la courbe de conductivité en fonction de la température sur ce graphe :

- à basse température, en dessous de 500°C environ, les points expérimentaux évoluent de façon linéaire indiquant que la conductivité suit une loi d'Arrhenius caractéristique d'un phénomène de transport thermiquement activé (Equation 9) : $\sigma_{dc}T = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)$.

Cette évolution est due au déplacement du sodium dans un réseau considéré comme « figé », le temps de relaxation des porteurs de charge (Na⁺) étant considérablement plus petit que celui des formateurs [128].

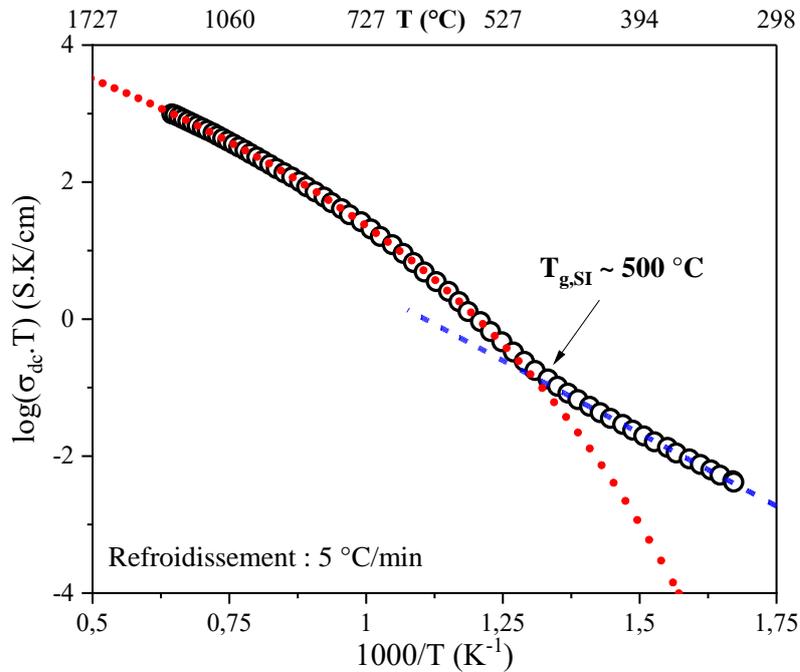


Figure 42 - Courbe représentant $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'échantillon SBN25-K1 (○ : points expérimentaux, — : loi VFT, — : loi d'Arrhenius)

- à haute température, au-delà de 500°C, la conductivité dévie de l'évolution linéaire prédite par la loi d'Arrhenius et croît plus rapidement que cette dernière. En effet, à l'état fondu, la migration des cations Na⁺ est facilitée par les mouvements du réseau vitreux [74,129–131]. Ce mécanisme participatif est généralement modélisé par une loi phénoménologique Vogel-Fulcher-Tammann (Equation 11) : $\sigma_{dc} \cdot T = A_{VFT} \exp\left(-\frac{E_{a,VFT}}{k_B \cdot (T - T_0)}\right)$, où A_{VFT} est une constante pré-exponentielle, $E_{a,VFT}$ une pseudo-énergie d'activation et T_0 la température « idéale » de transition vitreuse strictement inférieure à T_g [74,132]. Cette loi est utilisée communément pour décrire la dépendance en température de la viscosité dans les liquides fragiles [133]. Son origine a été discutée dans différentes théories telles que la théorie du volume libre [134] sur laquelle se sont appuyés Caillot et Souquet dans leur modèle appliqué à la conduction, au-dessus de T_g , dans des systèmes simples comportant des porteurs de charge monovalents [83,85].

Le point d'inflexion qui se situe à l'intersection entre la loi d'Arrhenius et la loi VFT sera dorénavant appelé la température de transition vitreuse mesurée par spectroscopie d'impédance (noté $T_{g,SI}$). Dans le cas de l'échantillon SBN25-K1, cette température est voisine de 500 °C comme le montre la Figure 42.

La loi VFT peut être simulée directement à l'aide des 3 paramètres donnés dans l'Equation 11, mais la convergence vers des valeurs ayant un sens physique n'est pas toujours assurée. Nous avons alors décidé

de procéder en deux étapes. Dans un premier temps, la valeur T_0 est extraite par la méthode de Stickel et al. [135] qui consiste à linéariser la loi VFT en la dérivant :

$$\left(\frac{d}{dT}\ln(\sigma_{dc}\cdot T)\right)^{-\frac{1}{2}} = (T - T_0) \cdot \sqrt{\frac{k_B}{E_{a,VFT}}} \quad (\text{Equation 39})$$

Ainsi, en traçant $\left(\frac{d}{dT}\ln(\sigma_{dc}\cdot T)\right)^{-\frac{1}{2}}$ en fonction de T , on obtient une droite dans l'intervalle de température de validité de la loi VFT, et dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer T_0 . Une telle région est observée entre 1200 et 600 °C pour l'échantillon SBN25-K1 (Figure 43a), dont l'extrapolation de la régression linéaire (droite rouge) donne une valeur de $T_0 \approx 132$ °C (405 K). Une fois ce paramètre obtenu, l'ajustement des points expérimentaux par la loi VFT sur le même intervalle de température permet d'obtenir les valeurs de A_{VFT} et $E_{a,VFT}$ (Figure 43b, Tableau 8).

Echantillon SBN25-K1

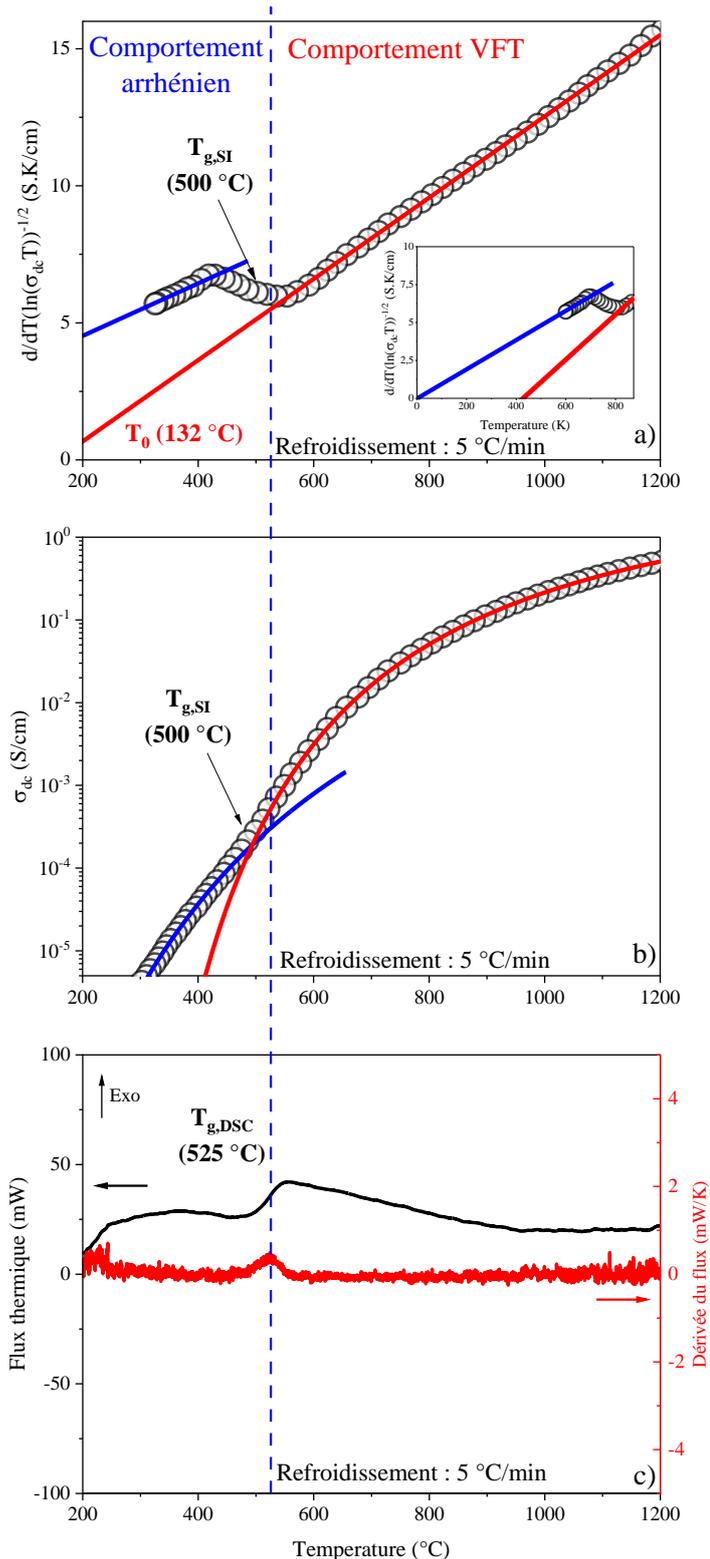


Figure 43 - a) Inverse de la racine carrée de la dérivée de $\ln(\sigma_{dc} T)$ en fonction de T (Equation 39) (○ : données expérimentales, — : régression linéaire VFT, — : régression linéaire Arrhenius), le graphique incrusté montre l'extrapolation de la droite basse T (bleue) jusqu'à -273 °C (0 K). b) Courbe de σ_{dc} en fonction de T (○ : données expérimentales, — : loi VFT, — : loi d'Arrhenius). c) Flux thermique (—) et sa dérivée (—) en fonction de la température mesuré par DSC, pour l'échantillon SBN25-K1. La droite hachurée verticale indique la valeur de $T_{g,DSC}$ (bleue), déterminée par DSC au maximum de la dérivée du flux.

En comparant les Figure 43b et 43c, on constate que la température de transition vitreuse déterminée par conductivité ($T_{g,SI} \approx 500 \text{ °C}$) est proche de celle obtenue par DSC ($T_{g,DSC} \approx 525 \text{ °C}$) dans les mêmes conditions thermiques (rampe de refroidissement à 5 °C/min). La différence entre les deux valeurs peut s'expliquer, notamment, par la différence des mécanismes de relaxation des deux techniques. En effet, la transition vitreuse mesurée par DSC est la conséquence de la dynamique du réseau vitreux dans son ensemble, tandis que celle déterminée par spectroscopie d'impédance est liée aux déplacements des porteurs de charge uniquement (ici les cations Na^+). Ce comportement a par exemple été mis en évidence par Lancelotti *et al.* [136] sur un disilicate de lithium vitreux ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) où les dynamiques de relaxation lors du vieillissement de l'échantillon ont été étudiées par spectroscopie d'impédance et par mesures d'indice de réfraction. Il en ressort que les temps de relaxation moyens sont similaires entre les deux techniques. Cependant, la relaxation du point de vue des porteurs de charge (cations Li^+) commence plus tôt que celle liée à l'évolution de l'indice de réfraction.

Enfin, aucun évènement exothermique attribuable à une cristallisation ou à une séparation de phase n'est détectable sur le thermogramme (Figure 43c). Cela dit, pour confirmer l'absence de cristallisation de façon certaine, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres issues de cet échantillon lors de son refroidissement depuis 1200 °C jusqu'à 350 °C en effectuant une acquisition tous les 50 °C . Comme la montre la Figure 44, tous les diffractogrammes obtenus correspondent à un matériau qui reste amorphe sur toute la gamme de températures étudiées. Des pics sont présents vers 39° , 45° et 67° , mais sont attribués à la réponse de l'alumine (corindon) du porte échantillon ou de la feuille de platine protectrice posée sous la poudre. Avec la température et le ramollissement du verre, nous avons remarqué que les poudres avaient tendance à se rassembler en petits îlots au lieu de recouvrir toute la surface du porte-échantillon. Il est également possible que la couche de verre soit trop faible pour que tous les rayons X diffractent, une partie du rayonnement allant alors frapper la partie inférieure du porte-échantillon. Ces deux facteurs peuvent expliquer l'apparition de ces pics parasites.

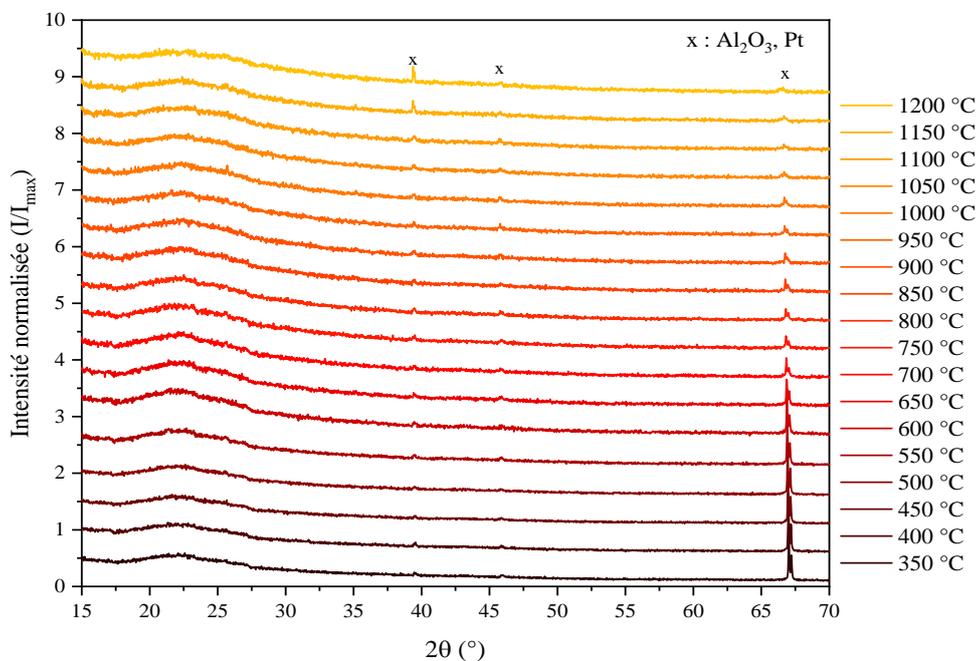


Figure 44 - Diffractogrammes en température de l'échantillon SBN25-K1

En conclusion de ces études, nous pouvons dire que l'échantillon SBN25-K1 reste homogène de l'état fondu jusqu'à l'état solide en dessous de T_g et ne subit donc aucune séparation de phase ni cristallisation quel que soit le traitement thermique qui lui est imposé.

3. Fontes démixées

L'étude précédente nous a montré que l'évolution de la conductivité d'une fonte homogène en fonction de la température peut être modélisée de façon satisfaisante par une loi VFT à haute température suivi d'une loi d'Arrhenius à basse température, et que la transition entre les deux régimes se produit à la température de transition vitreuse T_g . Nous allons maintenant comparer le comportement des fontes susceptibles de démixer lors d'un refroidissement lent (5 °C/min) à celui de l'échantillon SBN25-K1 qui nous servira de référence.

Il convient avant tout de rappeler que l'ensemble des verres SBN dont la composition se situe dans la zone de séparation de phase (Figure 23) ont, après refroidissement complet de la fonte, présentés un aspect blanc et opaque. Seul l'échantillon SBN25-K1 est resté transparent.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différentes images MEB obtenues sur les verres *post-mortem* récupérés des creusets après caractérisation de la fonte par spectroscopie d'impédance. Ces micrographes nous serviront de base pour détailler ensuite l'influence de la séparation de phase sur la conductivité de l'échantillon SBN10-K1, puis celles des autres fontes (SBN4-K1, SBN7-K1, SBN10-K0,5 et SBN10-K2).

3.1. Morphologie et composition chimique des phases

Les figures ci-dessous présentent les images MEB des échantillons *post mortem* SBN4-K1 (Figure 45a), SBN7-K1 (Figure 45b), SBN10-K1 (Figure 45c) et SBN25-K1 (Figure 45d) obtenues en mode électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération entre 15 et 20 kV et un grossissement de x8000. Avant toute chose, il est important de rappeler que la morphologie des verres *post mortem* n'est pas nécessairement représentative de celle qui s'est mise en place au début de la séparation de phase à la température critique de démixtion. En effet, les phases présentes peuvent évoluer lors du refroidissement plutôt lent (5 °C/min) des échantillons pendant les mesures de conductivité, surtout pour des températures supérieures à T_g .

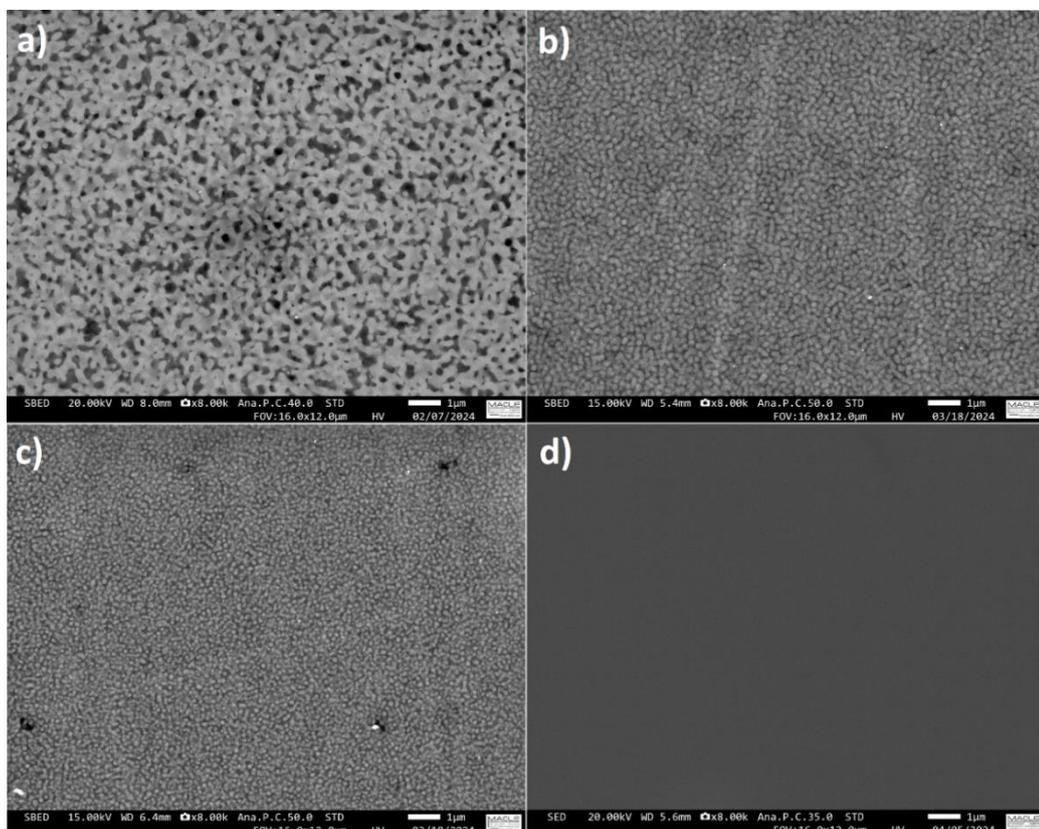


Figure 45 - Images MEB des verres *post mortem* a) SBN4-K1, b) SBN7-K1, c) SBN10-K1 et d) SBN25-K1.

En première observation, il est évident que les 3 verres présents dans la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire sont démixés en deux phases majoritaires (phase claire et phase sombre), tandis que l'échantillon SBN25-K1 est, comme attendu, complètement homogène. L'échantillon SBN4-K1 présente une morphologie plutôt spinodale où les deux phases semblent continues et ont des tailles moyennes de 0,5 μm . Les échantillons SBN7-K1 et SBN10-K1 quant à eux montrent une structure qui se rapproche plus d'une séparation de phase binodale, où la phase claire est relativement discontinue et dispersée dans la phase sombre continue (matrice). Par ailleurs, les tailles moyennes des deux domaines sont bien plus faibles en comparaison avec la microstructure du SBN4-K1, de l'ordre de 0,1 μm . Pour ces trois compositions, on peut remarquer que, pour une même vitesse de refroidissement, la microstructure devient plus fine lorsque le verre parent est plus riche en sodium.

L'analyse chimique quantitative de nos verres par MEB ou par microsonde est malheureusement rendue complexe, principalement à cause de la présence du sodium, cation très mobile qui a tendance à migrer sous le faisceau d'électrons appauvrissant localement le volume sondé pendant la mesure, et donc faussant l'analyse [106]. Cette migration peut être retardée en défocalisant le faisceau et en utilisant une faible tension d'accélération. Expérimentalement, nous y sommes parvenus sur des verres démixés après traitement thermique en utilisant un faisceau défocalisé de 2 μm avec une tension d'accélération de 5 kV (voir Chapitre 5). Cependant, pour les verres *post-mortem*, la taille moyenne des domaines (entre 0,5 et 0,1 μm) étant bien plus faible que le rayon du faisceau (2 μm), le signal obtenu ne représente qu'un résultat moyenné des deux phases présentes dans les échantillons. Cela dit, comme les éléments lourds (Si) rétrodiffusent plus d'électrons que les éléments légers (Na et B), les images MEB (obtenues en mode électrons rétrodiffusés) présentées dans la Figure 45 montrent un contraste de phase où les zones claires concentrent plus d'éléments lourds que les zones sombres. Nous pouvons alors attribuer la phase claire à un verre riche en silicium (et donc appauvrie en sodium et bore) qui sera plus isolant d'un point de vue électrique que le verre parent. La phase sombre quant à elle correspond à un verre enrichi en sodium et en bore dont la conductivité sera plus importante.

3.2. Exemple du SBN10-K1

La Figure 46 montre l'évolution de la conductivité de l'échantillon SBN10-K1 en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius. On peut noter que les valeurs de la conductivité statique σ_{dc} pour cet échantillon sont plus faibles sur la totalité de l'intervalle des températures étudiées que celles de l'échantillon de référence SBN25-K1. Cette différence s'explique simplement par le fait que dans ces systèmes, la conductivité ionique est pilotée par la quantité de sodium qui est 2,5 fois plus importante dans l'échantillon SBN25-K1 que dans l'échantillon SBN10-K1 [137].

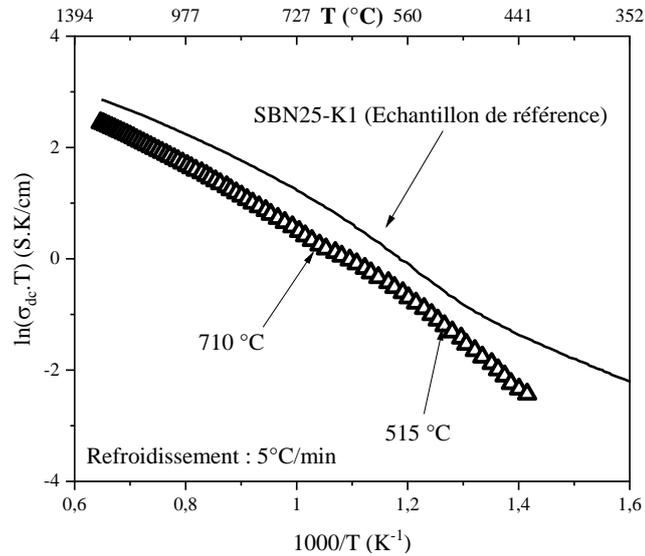


Figure 46 – Diagramme d'Arrhenius de l'échantillon SBN10-K1. La courbe de l'échantillon de référence a été ajoutée à titre de comparaison.

Ce qui est important de noter sur la courbe de la fonte SBN10-K1, c'est la présence d'un épaulement clairement visible vers 710 °C, température en dessous de laquelle la conductivité tend à augmenter (ou décroît moins rapidement) lors du refroidissement de l'échantillon. Cet épaulement, non visible sur notre référence, est davantage mis en exergue sur la courbe de la dérivée $\left(\frac{d}{dT} \ln(\sigma_{dc} \cdot T)\right)^{-\frac{1}{2}}$ où l'on distingue clairement deux zones linéaires de pentes différentes (Figure 47a) séparées par une zone de transition d'environ 90 °C. On en déduit alors que la partie haute température de la courbe de conductivité de cet échantillon présente deux lois VFT ayant des températures T_0 et des pseudo-énergies d'activation différentes. Pour la première région située entre 1200 °C jusqu'à environ 750 °C, la régression linéaire (droite rouge) permet d'estimer T_0 à environ 87 °C (360 K), alors que pour la deuxième région située entre 650 et 550 °C environ, la même méthode conduit à une valeur de T_0 voisine de 222 °C (495 K) (droite verte). Ce changement de régime montre que l'échantillon SBN10-K1 présente un comportement électrique différent pour $T < 650$ °C de celui du liquide de plus haute température ($T > 750$ °C). Enfin, la partie de la courbe à plus basse température ($T < 515$ °C) suit un comportement arrhéniien qui est ajusté par la courbe bleue dans la Figure 47b. Cette dernière température (environ 515°C) correspond alors à une température de transition vitreuse déterminée par impédancemétrie que nous noterons $T_{g2,SI}$ par la suite.

Echantillon SBN10-K1

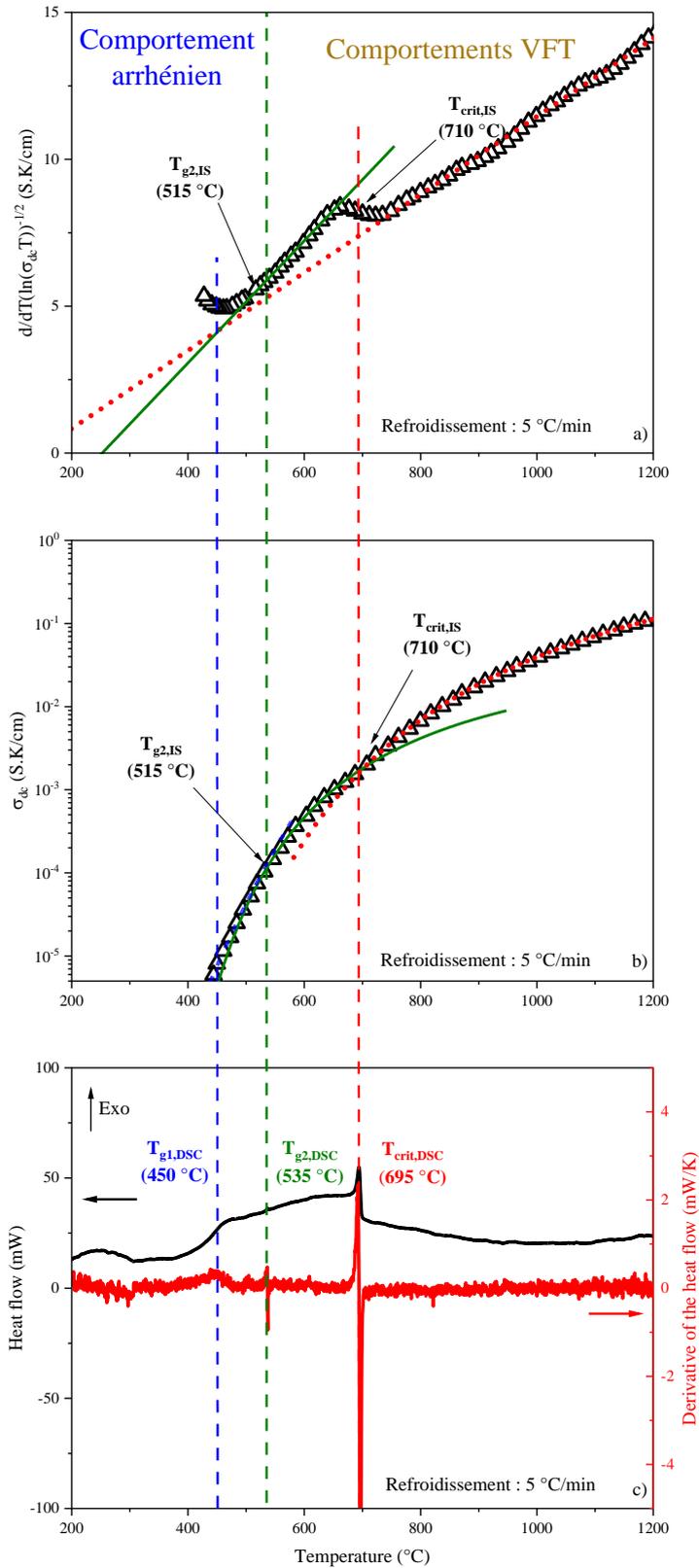


Figure 47 - a) Inverse de la racine carrée de la dérivée de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de T (Δ : données expérimentales, — : régression linéaire VFT HT, — : régression linéaire VFT,BT). b) Courbe de σ_{dc} en fonction de T (Δ : points expérimentaux, — : loi VFT HT, — : loi VFT BT, — : loi d'Arrhenius). c) Flux thermique (—) et sa dérivée (—) en fonction de la température mesurée par DSC, pour l'échantillon SBN10-K1. Les droites hachurées verticales indiquent les températures $T_{g1,DSC}$ (bleu), $T_{g2,DSC}$ (verte) et $T_{crit,DSC}$ (rouge) déterminées par DSC.

Pour tenter d'expliquer l'origine de l'épaule observé à 710 °C sur la courbe de conductivité, nous avons réalisé une analyse thermique par DSC de l'échantillon SBN10-K1 dans les mêmes conditions thermiques que celles des mesures d'impédance électrique. En partant de la fonte, on peut observer :

- un pic exothermique dont le maximum survient à une température proche de 695 °C, qui peut être lié soit à une cristallisation, soit à une séparation de phase, apparaissant lors du refroidissement de la fonte.
- une inflexion de faible amplitude vers 535 °C qui pourrait correspondre à la température de transition vitreuse estimée par SI (≈ 515 °C).
- un signal bien visible à 450 °C qui correspond clairement à une transition vitreuse. La spectroscopie d'impédance n'a malheureusement pas pu mettre en évidence de changement de comportement à cette température, car la conductivité qui y est associée tombe en dehors de l'intervalle de mesure de notre impédancemètre.

Afin de connaître la nature (cristallisation ou séparation de phase) du pic exothermique présent sur le thermogramme de l'échantillon SBN10-K1, dont la température vers 695 °C est en accord avec la température de l'épaule observé en conductivité (710 °C), nous avons réalisé des diffractogrammes de DRX dans l'intervalle de température 1200 – 350 °C (Figure 48).

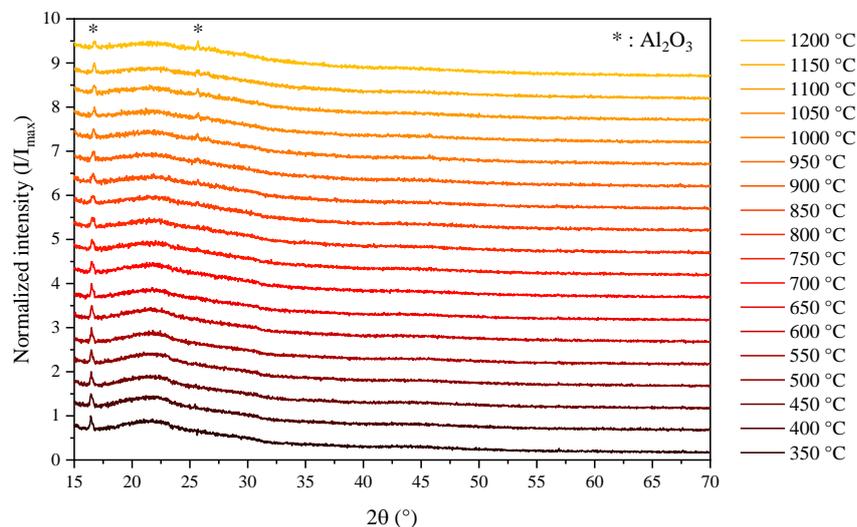


Figure 48 - Diffractogrammes de l'échantillon SBN10-K1 pour différentes températures.

Le signal observé dans cette gamme de température est caractéristique d'un matériau amorphe. Deux pics sont présents, l'un vers 17° et l'autre 26° qui finit par disparaître lors du refroidissement. Ces deux pics correspondent à la réponse du porte échantillon. L'hypothèse de la cristallisation étant écarté par DRX, le pic exothermique observé à 695 °C est alors nécessairement associé à une séparation de phase amorphe ayant lieu dans la fonte homogène lors de son refroidissement, dont les deux phases différentes restent amorphes pendant le reste du traitement thermique. Le verre *post-mortem* observé au MEB (Figure 45c) vient confirmer cette hypothèse.

La valeur de la température critique de séparation de phase ($T_{crit,IS} \approx 710$ °C) déduite à partir des mesures de conductivité est en accord avec la température critique déterminée par Haller *et al.* par des mesures optiques [32]. En effet, comme le montre la Figure 23, la composition de l'échantillon SBN10-K1 tombe sur l'isotherme $T = 700$ °C du diagramme SBN, ce qui est en faveur de notre hypothèse. Pour des températures inférieures à $T_{crit,IS}$, la fonte homogène se sépare en deux fontes de compositions différentes dont l'une est plus conductrice que la fonte de départ, et à fortiori, plus conductrice que l'autre fonte avec laquelle elle coexiste. Par ailleurs, les mesures réalisées par DSC nous permettent d'affecter la température de

transition vitreuse à chacune des deux phases ; $T_{g1,DSC} \approx 450$ °C et $T_{g2,DSC} \approx 535$ °C (Figure 47c). On remarque que cette dernière température est proche de celle déduite à partir des mesures électrique ($T_{g2,SI} \approx 515$ °C). Dans la bibliographie, Polyakova *et al.* ont aussi mis en évidence par DSC la présence de deux (voire 3) températures de transition vitreuses en fonction de la composition dans le système SBN [138]. D'autres auteurs ont également rapporté l'existence de systèmes amorphes démixés montrant plusieurs températures de transition vitreuse distinctes pour une composition donnée [70,71,108]. Enfin, étant donné que la température T_g de verres riches en silices est en général plus élevée que celle de verres riches en bore, nous attribuons la phase la plus conductrice (riche en B-Na) au verre présentant la température de transition vitreuse la plus basse ($T_{g1,DSC}$) [139,140].

En conclusion de cette partie, nous avons pu mettre en évidence, par spectroscopie d'impédance électrique, une séparation de phase amorphe dans l'échantillon SBN10-K1 qui se produit à une température critique voisine de 710 °C lors du refroidissement lent (5 °C/min) de la fonte. Cette séparation de phase est confirmée par des mesures de DSC, qui, par ailleurs, nous ont permis de déterminer la température de transition vitreuse de chaque phase. Dans la section suivante, nous allons étudier l'influence de la composition sur cette séparation de phase.

3.3. Effet de la composition sur les propriétés électriques

L'effet de la composition sur la conductivité est montré sur la Figure 49 qui regroupe les données électriques des 4 échantillons de la série K1. On remarque tout d'abord, qu'à une température donnée, la conductivité croît avec le taux de sodium car Na^+ est le seul porteur de charge dans ce système. D'autre part, l'échantillon SBN7-K1 présente également un épaulement dont la position est très proche de celle de l'échantillon SBN10-K1 (environ 700 °C), mais dont l'amplitude est moindre. L'échantillon SBN4-K1 quant à lui, présente un épaulement très discret vers 710°C, mais cette température de transition est bien visible sur les courbes de DSC.

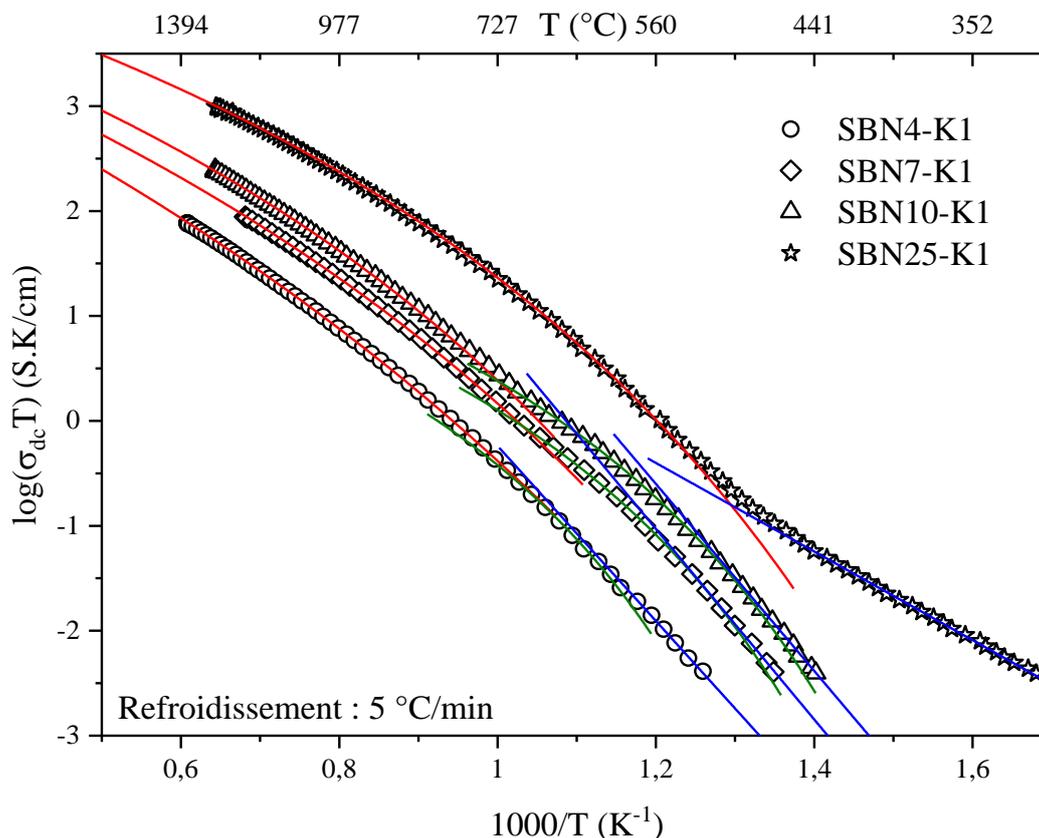


Figure 49 - Diagrammes d'Arrhenius des échantillons de la série K1, les différents symboles correspondent aux points expérimentaux (— : loi VFT HT, — : loi VFT BT, — : loi d'Arrhenius).

En adoptant la même démarche que pour l'échantillon SBN10-K1, nous avons ajusté la conductivité électrique de nos fontes SBN de la série K1 par deux lois VFT situées de part et d'autre de la température critique de séparation de phase, puis par la loi d'Arrhenius à plus basse température. Les courbes simulées sont superposées aux courbes expérimentales dans la Figure 49 et les paramètres correspondants figurent dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Paramètres ajustés des lois VFT et Arrhenius des échantillons de la série K1.

Valeurs		SBN4-K1	SBN7-K1	SBN10-K1	SBN25-K1
VFT HT	Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	4,30	4,35	4,47	4,78
	$E_{a,VFT}$ (eV)	0,63	0,52	0,48	0,40
	T_0 (K)	313	369	407	405
VFT BT	Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	2,25	2,32	2,66	-
	$E_{a,VFT}$ (eV)	0,22	0,21	0,23	-
	T_0 (K)	574	523	494	-
Arrhenius	Log(A) (S.K/cm)	8,89	9,81	10,12	4,47
	E_a (eV)	1,79	1,79	1,77	0,81

S'il n'est pas évident de donner une signification physique aux trois paramètres de la loi phénoménologique VFT, on peut tout de même souligner certaines tendances. La valeur des pseudo-énergies d'activation $E_{a,VFT}$ (Tableau 8) des fontes dans la région homogène (VFT,HT) tend à diminuer quand la teneur en sodium augmente, de 0,63 eV pour SBN4-K1 jusqu'à 0,40 eV pour notre échantillon de référence (SBN25-K1). Cette tendance a également été observée pour d'autres compositions dans le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ et dans des systèmes avec d'autres porteurs de charge [12,22,72,128,131]. Cette pseudo-énergie d'activation semble par contre rester constante indépendamment de la teneur en Na_2O dans la

région hétérogène (VFT,BT). Concernant la température T_0 , on constate qu'elle augmente avec la teneur en sodium pour les hautes températures, alors qu'elle diminue dans la région des basses températures. Cette température T_0 correspond à la température « idéale » de transition vitreuse à partir de laquelle le réseau peut créer un volume libre pour permettre un mécanisme de conduction participatif, et dont le lien avec la température de transition vitreuse T_g suit, d'après certains travaux, la relation empirique $T_g \approx \frac{4}{3}T_0$ [74,141]. Dans notre cas, le fait que la température T_0 augmente en fonction de la teneur en Na_2O dans la région VFT,HT (fonte homogène) est cohérent dans le sens où, pour les systèmes SBN faibles en alcalins, T_g augmente avec l'ajout de sodium [128,142]. En revanche, une interprétation de la valeur T_0 dans la région VFT,BT (fonte hétérogène) est rendue moins évidente par la présence de deux phases amorphes, et donc de deux températures de transition vitreuse (T_{g1} et T_{g2}).

Pour l'énergie d'activation dans la région basse température où la conductivité évolue de façon arrhénienne, nous avons déterminé une valeur de 0,81 eV pour l'échantillon SBN25-K1. Des valeurs proches ont été rapportées dans la littérature pour des verres homogènes de composition similaire [72,137,142]. En revanche, les énergies d'activation sont particulièrement élevées (~ 1,8 eV) en ce qui concerne les fontes démixées. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans ce paragraphe.

Ensuite, comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, une température critique de séparation de phase $T_{crit,SI}$ a pu être déterminée pour chaque fonte démixée à l'intersection des deux lois VFT (HT et BT). De même la température de transition vitreuse ($T_{g2,SI}$) a été déterminée à l'intersection entre la loi VFT BT et la loi d'Arrhenius. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 9. Ces valeurs sont en accord aussi bien avec la température critique déterminée par DSC (également montrée dans le Tableau 9), qu'avec les valeurs trouvées dans la littérature [32].

Tableau 9 - Températures caractéristiques déterminées par spectroscopie d'impédance, DSC et mesures optiques ([32]) pour les fontes de la série K1.

Valeurs (°C)	SBN4-K1	SBN7-K1	SBN10-K1	SBN25-K1
T_{crit SI}	710	700	710	-
T_{crit DSC}	660	720	695	-
T_{crit Haller et al. [32]}	700	710	700	-
T_{g2 SI}	575	540	515	-
T_{g2 DSC}	550	565	535	-
T_{g1 SI}	-	-	-	500
T_{g1 DSC}	385	415	445	525

Rappelons, qu'en plus de la série K1, nous avons élaboré une série de verres contenant un taux constant d'oxyde de sodium de 10% molaire (Chapitre 3, Tableau 2), série que nous avons appelée 10Na. Les verres de cette série tombent sur une ligne horizontale du diagramme de phase SBN (Chapitre 3, Figure 23). Nous avons également réalisé des mesures d'impédance sur les verres de cette série et obtenu les courbes présentées dans la Figure 50. On constate alors que l'écart entre les 3 courbes est nettement plus réduit que celui entre les courbes de la série K1, ce qui confirme que la conductivité est principalement pilotée par la concentration en Na^+ dans cette région du diagramme où les cations sont essentiellement compensateurs du bore tétravalent [14,15]. D'autre part, on remarque que les 3 courbes se superposent entre 660 et 725 °C en fonction des températures critique de séparation de phase de chaque composition. Les faibles variations observées en-dessous de cette région sont certainement liées à l'effet de la séparation de phase sur la conductivité (voir plus loin), alors que celles observées au-delà pourrait s'expliquer par la conversion d'une partie des entités BO_4^- en BO_3 et NBO avec la température [12,113,115–

117]. Dans ce dernier cas, les cations Na^+ se répartiraient sur deux sites différents (BO_4^- et NBO), ce qui impacterait leur mobilité moyenne et par conséquent la conductivité de la fonte [142].

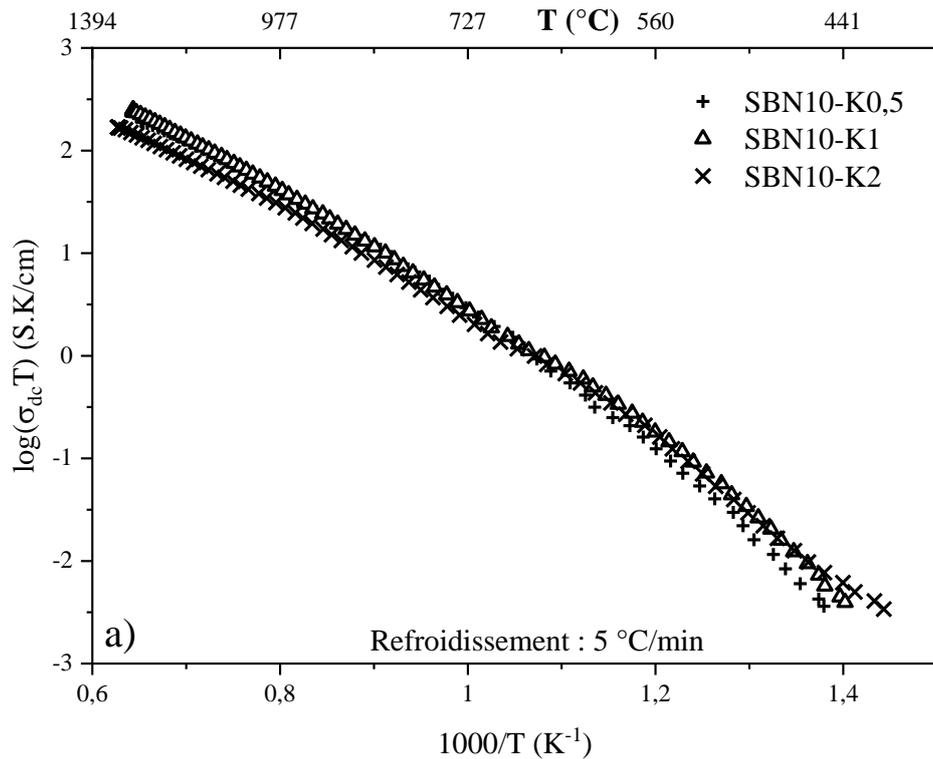


Figure 50 – Diagrammes d’Arrhenius des échantillons de la série 10Na.

La Figure 50 montre que les courbes de conductivité des échantillons de la série 10Na présentent également un épaulement caractéristique d’une séparation de phase amorphe, et que l’épaulement de l’échantillon SBN10-K0,5 est plus discret que celui des deux autres échantillons. Les ajustements de ces courbes par les 2 lois VFT et Arrhenius sont montrés sur la Figure 51 (le troisième échantillon SBN10-K1 qui se trouve à l’intersection des deux familles K0,5 et K2 a été analysé précédemment). Dans le cas particulier de l’échantillon SBN10-K2 (Figure 51b), une deuxième loi d’Arrhenius a pu être ajustée à plus basse température mettant ainsi en évidence, pour la première fois dans ce manuscrit, l’existence de la température de transition vitreuse $T_{g1,SI}$ par spectroscopie d’impédance. Les valeurs obtenues des paramètres d’ajustement sont résumées dans le Tableau 10.

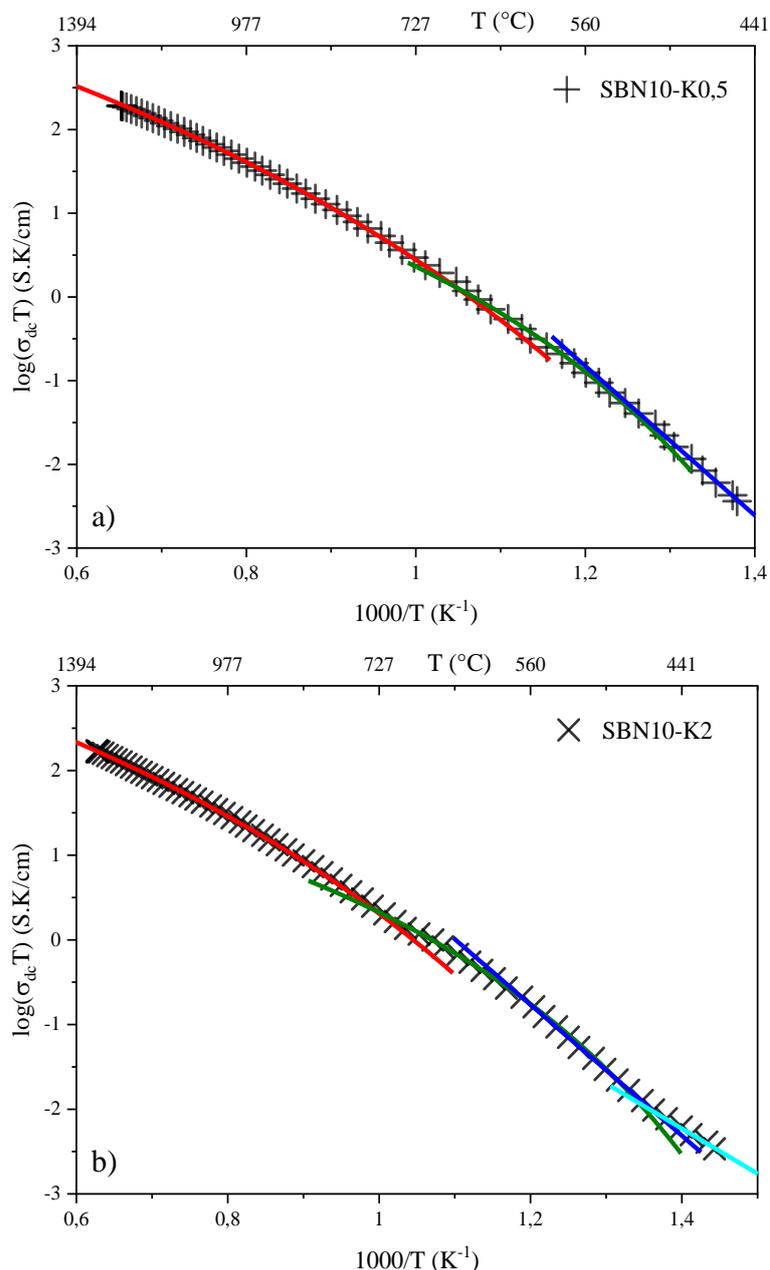


Figure 51 – Courbe de la conductivité en fonction de la température de l'échantillon a) SBN10-K0,5 et b) SBN10-K2, avec les différentes lois ajustées (— : loi VFT HT, — : loi VFT BT, — : loi d'Arrhenius, — : loi d'Arrhenius 2). Les symboles correspondent aux points expérimentaux.

Tableau 10 - Paramètres ajustés des lois VFT et Arrhenius des échantillons de la série 10Na.

Valeurs		SBN10-K0,5	SBN10-K1	SBN10-K2
$R = [Na_2O]/[B_2O_3]$		0,17	0,22	0,33
VFT HT	Log(A_{VFT}) (S,K/cm)	4,31	4,47	4,03
	$E_{a,VFT}$ (eV)	0,44	0,48	0,41
	T_0 (K)	421	407	440
VFT LT	Log(A_{VFT}) (S,K/cm)	2,79	2,66	2,53
	$E_{a,VFT}$ (eV)	0,24	0,23	0,22
	T_0 (K)	511	494	494
Arrhenius	Log(A) (S,K/cm)	9,88	10,12	8,51
	E_a (eV)	1,77	1,77	1,53
Arrhenius 2	Log(A) (S,K/cm)	-	-	5,22
	E_a (eV)	-	-	1,06

L'interprétation de la variation des valeurs données dans le Tableau 10 pour les fontes de la série 10Na ne peut être effectuée en fonction du taux de sodium car ce dernier est constant. Il est alors pertinent d'utiliser le rapport R des deux oxydes Na_2O et B_2O_3 , soit $R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$. On voit que, pour cette série, la valeur de la pseudo-énergie d'activation reste sensiblement constante aussi bien pour la région HT ($0,44 \pm 0,04$ eV) que pour la région BT ($0,22 \pm 0,01$ eV). La valeur de la température T_0 est, elle aussi, quasiment indépendante de la composition pour les deux régions HT et BT pour cette série. Enfin, le Tableau 11 récapitule les températures de transition estimées pour la série 10Na.

Tableau 11 - Températures caractéristiques déterminées par spectroscopie d'impédance, DSC et mesures optiques ([32]) pour les fontes de la série 10Na.

Valeurs (°C)	SBN10-K0,5	SBN10-K1	SBN10-K2
T_{crit} SI	660	710	725
T_{crit} DSC	640	720	730
T_{crit} Haller <i>et al.</i> [32]	620	710	700
T_{g2} SI	560	515	570
T_{g2} DSC	580	535	600
T_{g1} SI	-	-	470
T_{g1} DSC	435	445	500

On retrouve un bon accord entre les valeurs obtenues par SI et DSC. Il est intéressant de noter que la valeur de T_{g1} croît à mesure que R augmente, contrairement à T_{g2} qui ne semble pas suivre une tendance particulière (Figure 52).

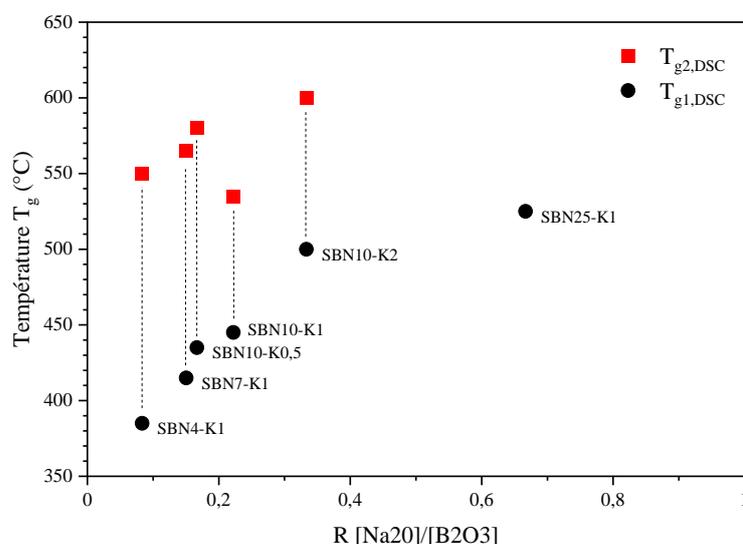


Figure 52 - Température de transition vitreuse en fonction de R pour les échantillons de la série K1 et 10Na. Les droites verticales en pointillées indiquent les températures T_{g1} et T_{g2} d'une même composition.

Pour avoir une vision globale sur l'évolution des propriétés électriques de nos échantillons, nous avons tracé la variation de la pseudo-énergie d'activation $E_{a,VFT}$ (HT et BT) ainsi que de l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius E_a pour les deux séries étudiées K1 et 10Na sur les Figure 53a et 53b en fonction du rapport R . On voit que les valeurs de la pseudo-énergie d'activation dans la région basse température (VFT,BT) sont nettement plus faibles que celles dans la région haute température (VFT-HT, Figure 53a). En effet, plus l'énergie d'activation (ou pseudo-énergie) diminue, plus la barrière de potentiel que les cations doivent franchir est faible et plus la conductivité augmente. La Figure 53b montre que l'énergie d'activation (Arrhenius) des verres démixés est nettement supérieure à celle des verres homogènes. Cette dernière suit un palier à environ 1,78 eV avant de diminuer jusqu'à 1,53 eV (SBN10-K2).

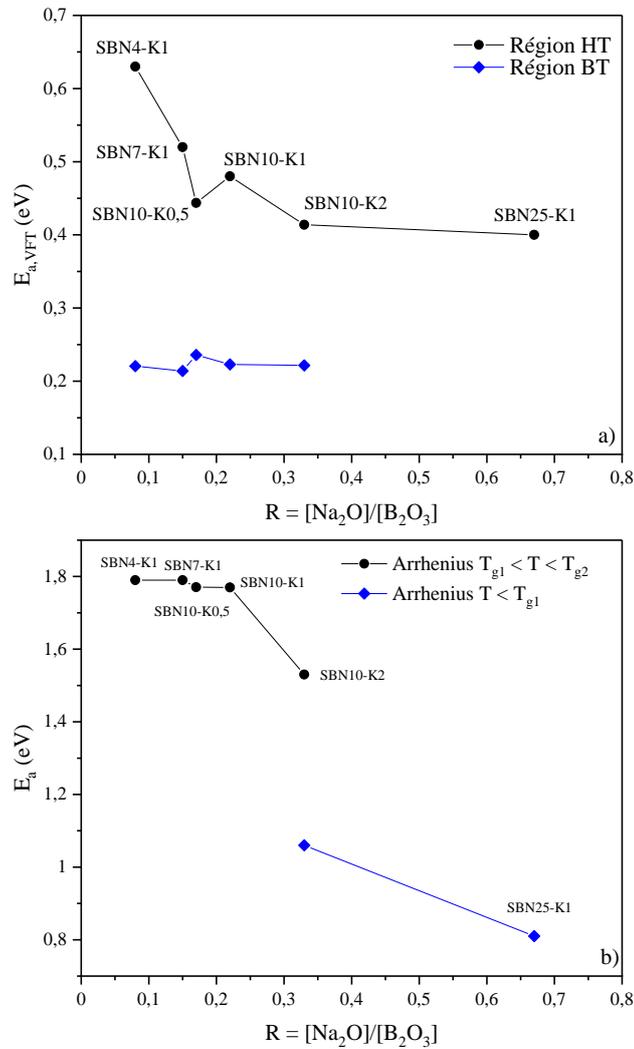


Figure 53 – a) Evolution de la valeur de $E_{a,VFT}$ des lois VFT HT et VFT BT pour les différentes fontes en fonction du rapport $R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$. b) Evolution de la valeur de E_a des lois d'Arrhenius des mêmes compositions en fonction du rapport R .

Il est utile de rappeler que nous avons pu modéliser la courbe du SBN10-K2 (Figure 51b) par une deuxième loi d'Arrhenius (Arrhenius 2, Tableau 10), dont l'intersection avec la première a lieu vers 460 °C, valeur relativement proche de la première transition vitreuse déterminée par DSC ($T_{g1,DSC} \approx 500$ °C). Dans l'intervalle de température inférieure à T_{g1} , la valeur de l'énergie d'activation est plus faible et atteint une valeur de 1,06 eV, valeur bien plus proche de la valeur obtenue pour l'échantillon homogène (SBN25-K1). S'il est bien connu que l'énergie d'activation dans les verres est plus importante lorsque la quantité d'alcalin diminue [12,80,137,143], cela n'explique pas pourquoi les valeurs d'énergie d'activation sont plus que doublées pour les verres démixés par rapport au verre SBN25-K1. Il est certain que la séparation de phase est à l'origine de cette valeur anormalement élevée d'énergie d'activation, dans le sens où les hétérogénéités vont constituer une barrière de potentiel additionnelle au mouvement des porteurs des charge Na^+ au sein de la matrice conductrice. Cette observation n'est cependant valide qu'entre les deux transitions vitreuses (T_{g1} et T_{g2}), puisqu'en dessous de la plus faible valeur de T_g , la valeur de l'énergie d'activation diminue à nouveau. Dans leur étude d'un verre SBN3-K1 (48,5 SiO_2 – 48,5 B_2O_3 – 3 Na_2O en %mol), Ravagnani et al. ont déterminé une énergie d'activation E_a similaire de $1,81 \pm 0,02$ eV en utilisant la formule de la loi d'Arrhenius $\sigma_{dc} = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right)$, qui équivaut à 1,87 eV en utilisant l'Equation 9 (ce travail) [68]. En dessous de la température T_g de ce verre (380 °C), les auteurs ont eux aussi estimé une énergie d'activation plus faible ($1,36 \pm 0,02$ eV (1,40 eV)). Cependant les auteurs n'ont pas discuté l'origine de ces différentes valeurs de l'énergie d'activation.

Nous ajouterons en dernier lieu, qu'à notre connaissance, c'est la première fois que le phénomène de séparation de phase a été mis en évidence par spectroscopie d'impédance pendant le refroidissement continu de fontes susceptibles de démixer. Ce phénomène, ainsi que son évolution en fonction de la composition pour la série K1, sont détaillés dans l'étude effectuée par Cachot *et al.* [144].

3.4. Lien entre microstructure et propriétés électriques

Dans la littérature, il est admis que les modifications de composition ayant lieu dans des milieux hétérogènes peuvent fortement impacter les propriétés de transport, comme la conductivité électrique [66,68,145] ou la rhéologie [41,42,146,147] de ces systèmes. A la lumière de ces études et des résultats que nous avons obtenus, nous allons tenter d'expliquer l'évolution de σ_{dc} lors de la séparation de phase en lien avec la microstructure, en séparant les résultats en fonction de l'amplitude de l'épaulement.

Le diagramme d'Arrhenius de la Figure 54 regroupe les courbes des échantillons SBN7-K1, SBN10-K1 et SBN10-K2, c'est-à-dire les 3 échantillons qui présentent un épaulement bien visible à la température critique de démixtion où σ_{dc} tend à augmenter lorsque la séparation de phase se produit. La microstructure des verres *post-mortem* des échantillons SBN7-K1 (Figure 45b) et SBN10-K1 (Figure 45c) montre une morphologie de type binodale où la phase continue se trouve être celle la plus riche en sodium (phase sombre) et qui est donc la plus conductrice, tandis que la phase riche en silice, relativement discontinue, est plus isolante. On peut alors considérer que la conductivité globale des échantillons est pilotée par la phase continue qui s'enrichit en alcalin pendant la démixtion, devenant plus conductrice que le verre initial et à fortiori que l'autre phase.

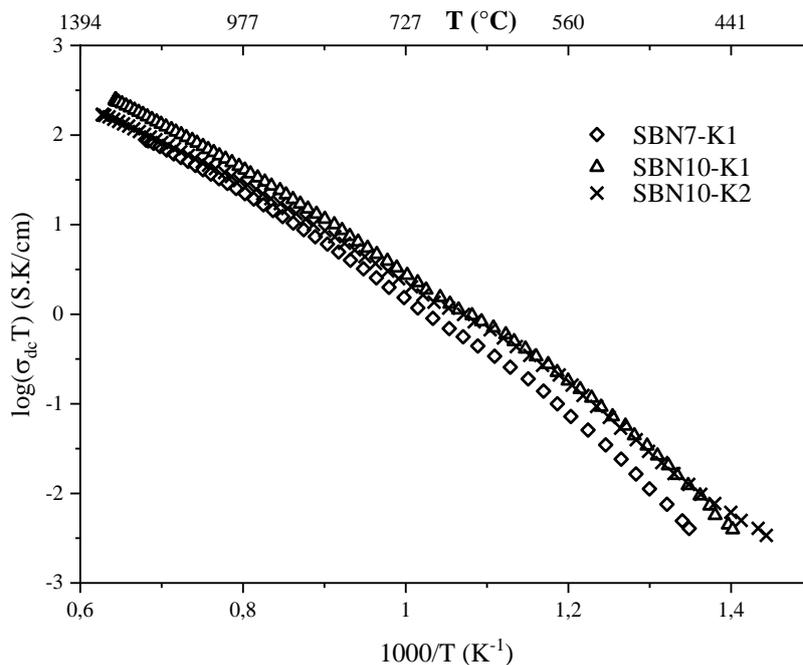


Figure 54 - Diagrammes d'Arrhenius des trois fontes démixées présentant un épaulement bien visible.

Cette tendance a été observée par Prado *et al.* sur des verres de boro-alumino-silicates d'alcalins d'intérêt nucléaire par spectroscopie d'impédance *in situ* [66]. Des mesures d'impédance acquises pendant le traitement thermique de ces verres à des températures proches de la température de transition vitreuse ont montré que σ_{dc} augmente au cours du temps lorsque $T > T_g$. En utilisant du MET, ces auteurs ont mis en évidence une séparation de phase binodale dans cette composition sur un verre traité à 725 °C pendant 500 h, et ont attribué l'augmentation de la conductivité à l'enrichissement de la matrice continue en sodium. Dans une autre étude plus récente, Nuernberg *et al.* ont pu déterminer, par spectroscopie

d'impédance, la fraction massique et la composition de la phase vitreuse résiduelle dans des vitrocéramiques de composition $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ traitées thermiquement à 560 °C pendant des durées différentes [145]. Ils ont alors observé une diminution de la conductivité globale de ces vitrocéramiques, associée à l'appauvrissement en lithium de la phase résiduelle causé par la cristallisation d'une phase de composition Li_2SiO_3 . Ces deux études confirment donc notre hypothèse selon laquelle, dans le cas des échantillons qui présentent une séparation de phase de type binodale, c'est la phase continue, qui est plus conductrice dans notre cas car plus chargée en sodium, qui impose la conductivité totale du système (bien que nous n'ayons pas pu caractériser le verre SBN10-K2 *post-mortem* au MEB).

Cette fois-ci, nous allons nous intéresser à nos deux derniers échantillons SBN4-K1 et SBN10-K0,5. Les deux fontes (Figure 56) ne montrent pas d'épaule évident dans la courbe de conductivité à T_{crit} comme mentionné plus haut, même si l'analyse thermique par DSC montre très clairement un pic exothermique associé à la séparation de phase. L'image MEB du verre SBN4-K1 *post-mortem* (Figure 45a) montre une morphologie de type spinodale avec deux phases continues. Ainsi, les chemins de conduction des porteurs de charge sont susceptibles de passer par les deux phases, avec une préférence pour la phase riche en borate de sodium, plus conductrice. D'un point de vue électrique, l'impédance totale d'un verre présentant ce type de morphologie peut se modéliser par deux circuits R//CPE en parallèle (Figure 55), dont la résistance équivalente s'exprime de la manière suivante :

$$R_{eq} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (\text{Equation 40})$$

où la phase 1 est la plus riche en silicium et la phase 2 la riche en bore et en sodium par exemple.

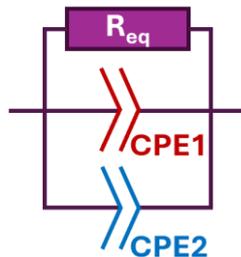


Figure 55 - Schéma d'un circuit R//CPE parallèle. Le CPE1 est associé à la phase riche en silicium, et le CPE2 à celle riche en bore et en sodium.

Lors du refroidissement de la fonte démixée, la phase 1 continue de s'appauvrir en sodium donc sa résistance R_1 augmente avec la température tandis que la phase 2 devient de plus en plus riche en sodium, et donc sa résistance R_2 diminue avec la température. L'évolution de la résistance équivalente R_{eq} dépend alors de l'évolution des résistances des deux phases, mais aussi de la fraction volumique de chaque phase. Le fait que l'évolution de la conductivité électrique montre une moindre variation à la température critique de démixtion pour l'échantillon SBN4-K1 pourrait également s'expliquer par une faible différence de teneur en sodium entre les deux phases, en partie liée au faible taux de Na_2O (4 %mol) du verre initial. Cette hypothèse ne peut cependant être étayée en l'absence d'une connaissance plus approfondie de la composition de chaque phase et des fractions volumiques pendant le refroidissement de la fonte.

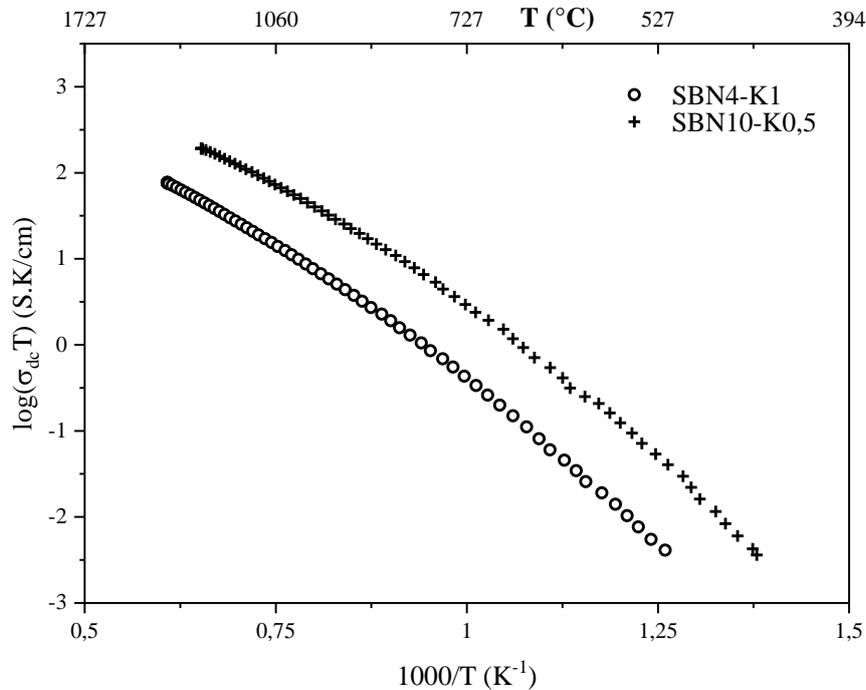


Figure 56 - Diagrammes d'Arrhenius des fontes démixés présentant un épaulement discret.

Notons que dans une étude réalisée par Lee et al. [67] sur des verres de borosilicates de lithium traités thermiquement, les auteurs ont montré que pour des teneurs en Li_2O inférieures à 9 %mol, les verres montraient une séparation de phase spinodale, et que pour ces verres, la conductivité électrique est quasiment égale à celle des verres parents homogènes de même composition, ce qui est en accord avec la très faible amplitude de l'épaulement observé sur les fontes SBN4-K1 et SBN10-K0,5 dont la teneur en sodium se situe vers ce même intervalle ($\text{Na}_2\text{O} \leq 10\%$ mol).

4. Cinétique de séparation de phase dans la fonte (SBN7-K1)

Dans cette section, nous allons étudier l'évolution de la conductivité électrique au cours du temps, lors de différentes isothermes de l'échantillon SBN7-K1 en partant de l'état fondu. Pour chaque expérience, la fonte a été portée à 1300 °C, puis refroidie à 5 °C/min jusqu'à l'isotherme souhaitée, qui est toujours comprise entre $T_{crit,SI} \approx 700$ °C et $T_{g2,SI} \approx 540$ °C. Le palier a été maintenu jusqu'à ce que la conductivité statique σ_{dc} ne varie plus de manière significative. L'intérêt de réaliser ce type d'expériences est qu'il est possible, à partir de la manière dont évolue la conductivité avec le temps, d'identifier, dans une certaine mesure, le type de séparation de phase et ses différentes étapes.

A titre d'exemple, la Figure 57 montre l'évolution de σ_{dc} et de la température T mesurées en fonction du temps depuis le début de l'expérience jusqu'à la fin de l'isotherme à 612 °C. Compte tenu de la régulation du four, les mesures ne seront réellement prises en compte pour cette isotherme qu'à partir du temps t_0 correspondant au début du palier ($t_0 \approx 8$ h). Par la suite, t_0 sera pris comme origine du temps pour chaque palier ($t_{palier} = t - t_0$).

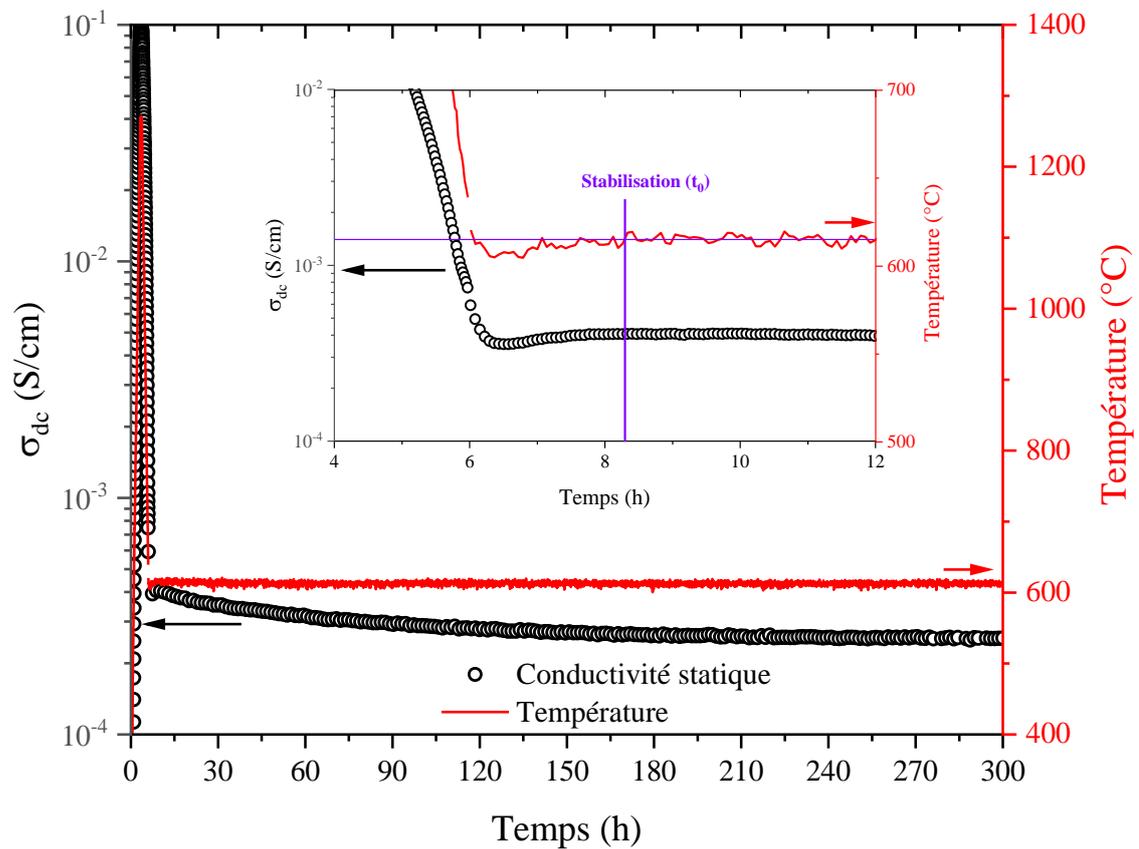


Figure 57 - Evolution de la conductivité statique et de la température en fonction du temps pour l'échantillon SBN7-K1. L'insert permet de mieux visualiser les premières heures du traitement thermique.

La Figure 58 montre l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} dans l'intervalle de température stable pour quatre isothermes différentes comprises entre T_{crit} et T_{g2} . L'absence de valeurs observée sur un petit intervalle de temps pour les isothermes à 625 et 589 °C correspond à un arrêt involontaire du logiciel d'acquisition qui a eu lieu pendant les mesures. On remarque que les isothermes réalisées à 636 °C et 625 °C montrent une évolution relativement faible en fonction du temps ; jusqu'à environ 92 h de palier pour l'isotherme à 636 °C (puis il tend à se stabiliser), et sur la totalité de l'intervalle de mesure (~285 h) pour l'isotherme à 625 °C. Les courbes de conductivité correspondant aux deux autres isothermes à plus basse température (612 °C et 589 °C) montrent une tendance différente, avec une décroissance plus rapide au début du palier avant de se stabiliser après ~270 h et ~180 h respectivement. Ces évolutions sont attribuées à la séparation de phase ayant lieu au sein de l'échantillon.

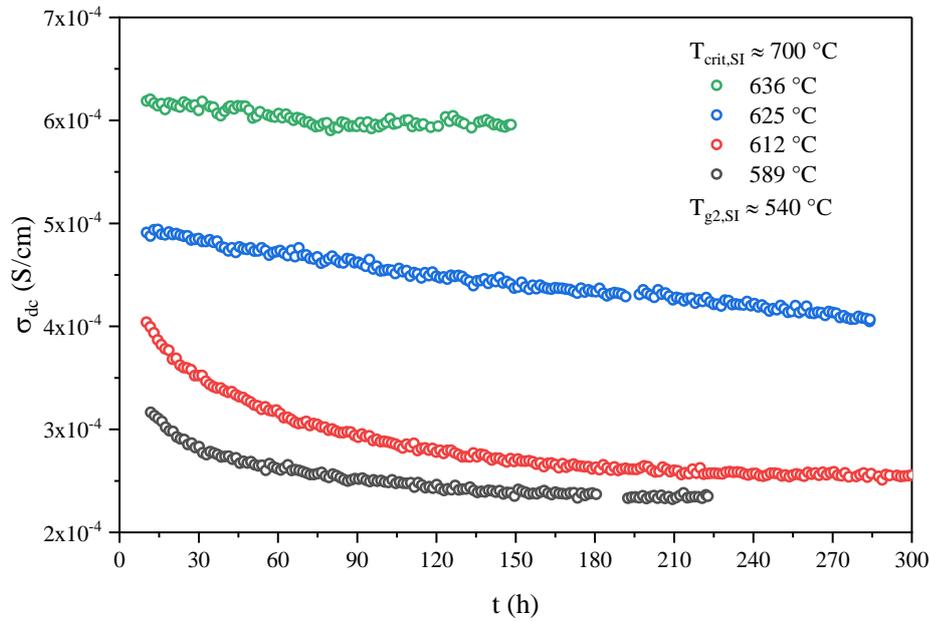


Figure 58 - Conductivité en fonction du temps de l'échantillon SBN7-K1 à différents isothermes.

Pour une meilleure compréhension, ces valeurs σ_{dc} sont à nouveau présentées sur la Figure 59 mais en fonction de la température cette fois-ci. A titre de comparaison, la courbe de conductivité de l'échantillon SBN7-K1 obtenue pendant le refroidissement de la fonte est également présentée dans cette figure. Dans les quatre cas de figure, on voit que la conductivité de l'échantillon SBN7-K1 lors des paliers de température est toujours plus faible que celle du même échantillon mesuré pendant le refroidissement de la fonte. Cette différence pourrait s'expliquer par l'évolution de la conductivité suite à l'apparition et au développement de la séparation de phase lors des étapes initiales avant que le palier ne s'établisse réellement (problème de régulation du four). La différence la plus importante est obtenue pour le palier à 612 °C avec une diminution de 63% par rapport à la valeur de σ_{dc} initiale, et la plus faible pour le traitement à 636 °C avec une réduction de 41%. Pour rappel, d'autres auteurs précédemment cités (Prado et al. [66], Ravagnani et al. [68], Lee et al. [67]) ont également mesuré des variations relativement faibles de conductivité en fonction du temps de recuit dans leurs systèmes.

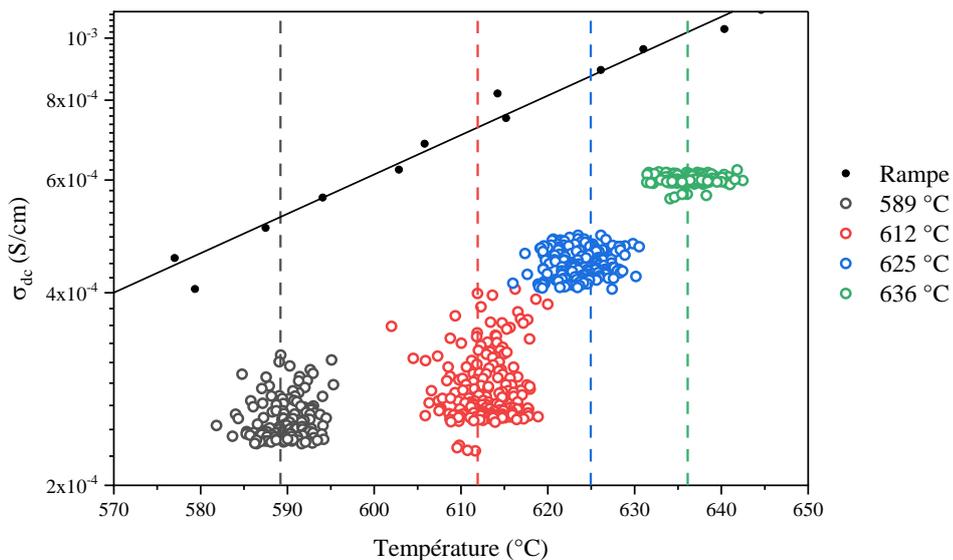


Figure 59 – Conductivité statique σ_{dc} en fonction de la température à différents isothermes pour la composition SBN7-K1. Les points pleins (●) correspondent aux valeurs de conductivité σ_{dc} de la même composition lors de son refroidissement à 5 °C/min, la droite oblique sert de guide pour les yeux. Les traits hachurés verticaux indiquent la température réelle moyenne de l'échantillon pour chaque isotherme.

Nous allons par la suite essayer d'estimer une loi mathématique qui s'ajuste au mieux à l'évolution temporelle de la conductivité lors de ces quatre paliers de température. Pour ce faire, et en vue de l'évolution apparemment différente des paliers à haute température HT (636 et 625 °C) par rapport à ceux à basse température BT (612 et 589 °C), nous effectuerons une analyse séparée.

4.1. Isothermes à haute température (636 et 625 °C)

Afin d'estimer la manière dont évolue σ_{dc} en fonction du temps pour les isothermes HT, nous avons représenté la conductivité en fonction de t , de \sqrt{t} , et de $\sqrt[3]{t}$ (Figure 60a, 60b et 60c respectivement). En utilisant ces lois, on remarque que la conductivité ne suit pas une unique tendance sur tout l'intervalle, notamment pour l'isotherme à 636°C pour laquelle il y a manifestement un changement de comportement vers $t \approx 75$ h. Pour déterminer quelle loi représente au mieux l'évolution temporelle de la conductivité de notre échantillon, nous avons ajusté ces courbes à une ligne droite à l'aide d'une régression linéaire (l'intervalle d'ajustement est indiqué sur les graphes). Il se trouve que, pour les deux températures, la régression linéaire qui donne un coefficient de détermination (facteur R-carré) le plus proche de 1 est celle de $\sigma_{dc}(\sqrt{t})$.

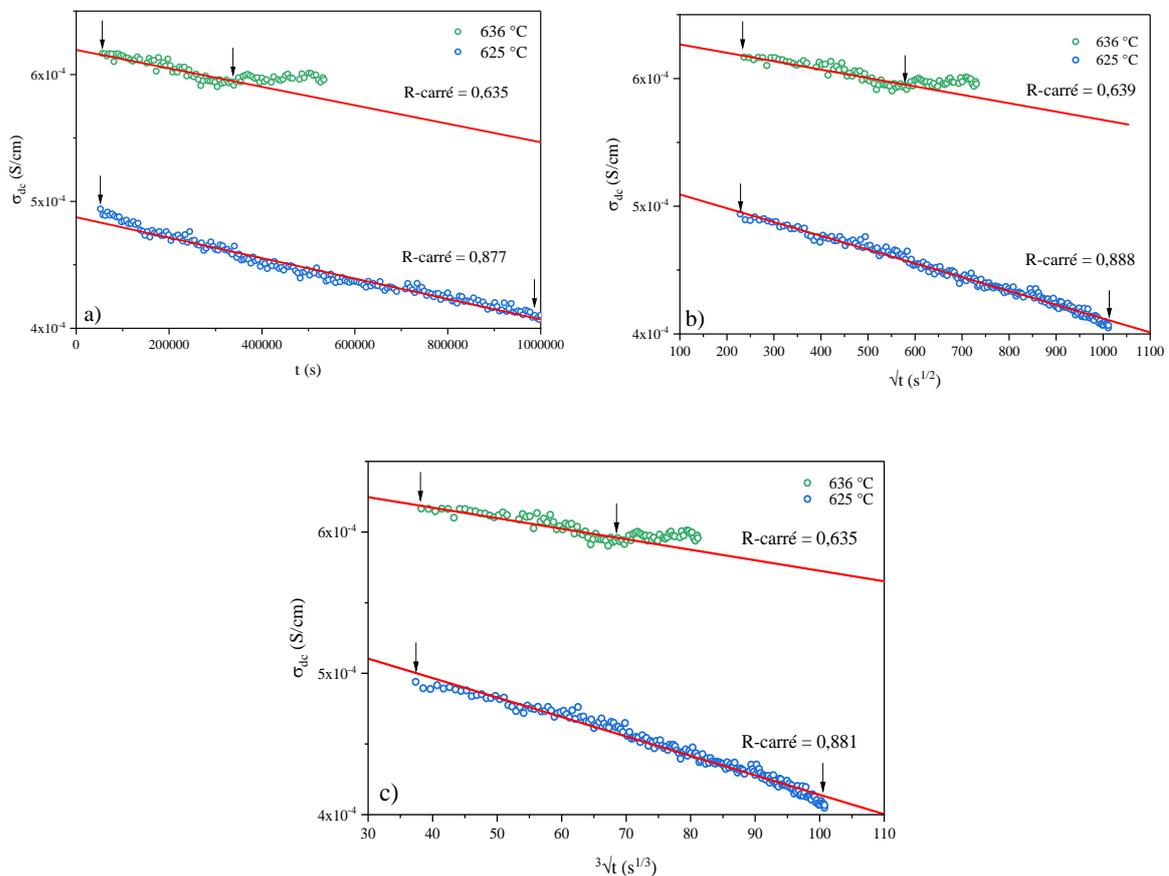


Figure 60 - Evolution de la conductivité statique σ_{dc} en fonction de a) t , de b) \sqrt{t} , et de c) $\sqrt[3]{t}$, pour les isothermes à 636 °C et 625 °C. Les droites rouges représentent les régressions linéaires sur l'intervalle délimité par les flèches sur chaque courbe.

D'après l'étude bibliographique de la cinétique de séparation de phase (Chapitre 1), une évolution proportionnelle à la racine carrée du temps peut correspondre soit à l'étape initiale de séparation de phase lorsque les deux phases tendent vers leur composition d'équilibre, soit à l'étape de vieillissement qui correspondrait à une coalescence de nodules très proches dont les interfaces fusionnent. Le premier cas nous semble néanmoins peu probable. En effet, dans la Figure 57, on voit qu'il se passe environ 3 h entre le début de la séparation de phase à $T_{crit,SI} = 720$ °C et le moment où l'équilibre thermique est atteint,

c'est-à-dire, au moment où les variations de σ_{dc} peuvent être décorréliées de la température. Or, d'après la littérature, cette étape est de l'ordre de l'heure et est d'autant plus rapide que la température de traitement est proche de T_{crit} [41,54–56,66,68]. Une durée de 3 heures est suffisante pour que la première étape de séparation de phase se soit déroulée sans qu'il n'ait été possible de la mesurer avec notre dispositif expérimental. Ainsi, au vu de ces résultats (variation de σ_{dc} en fonction de \sqrt{t}) et de la morphologie observée sur le verre *post mortem* (Figure 45b), nous pensons que l'échantillon SBN7-K1, lors des isothermes à 636 °C et à 623 °C, subi une séparation de phase binodale. Pendant l'acquisition de ces isothermes, les nodules seraient suffisamment proches pour être interconnectés, donnant lieu à un vieillissement contrôlé par des réactions de surface.

Lors de l'étape de vieillissement, la composition d'équilibre des phases est déjà atteinte [45]. La décroissance de σ_{dc} avec le temps pendant son évolution en fonction de \sqrt{t} est donc corrélée à la coalescence progressive des nodules qui vont créer des obstacles dans la matrice continue. Une conséquence est l'allongement des chemins de conduction des porteurs de charge Na^+ , ce qui amène à une diminution de la conductivité du milieu.

Une autre remarque concerne le temps que met la conductivité à se stabiliser. Un plateau est atteint relativement vite pour l'isotherme à 636 °C après 92 h, ce qui peut impliquer que le vieillissement est fini. En revanche, lors de l'isotherme à 625 °C, la conductivité du SBN7-K1 semble continuer à diminuer de manière monotone, même après plus de 285 h de palier. Cette tendance peut s'expliquer par la température plus faible qui limite la mobilité du système.

Enfin, le fait que la conductivité ne suit pas une unique tendance sur tout l'intervalle où elle varie pour les deux isothermes peut nous indiquer que plusieurs mécanismes se produisent de manière simultanée avec des cinétiques différentes [50]. On pourrait imaginer séparer la courbe en différents intervalles que l'on associera à une évolution particulière, prédominante, en fonction du temps. Cependant dans notre cas, une interprétation plus fine est limitée par notre connaissance actuelle de la morphologie de ces échantillons.

4.2. Isothermes à basse température (612 et 589 °C)

Concernant l'évolution de la conductivité statique en fonction du temps pour les deux isothermes BT (612 et 589 °C), il a été impossible de les ajuster à des lois en t , \sqrt{t} , ou $\sqrt[3]{t}$. La tendance observée ne correspond donc pas aux cinétiques de vieillissement cités avant, même en considérant des systèmes très interconnectés. En revanche, comme le montre la Figure 61, les courbes de conductivité statique σ_{dc} en fonction de $\log(t)$ suivent, en début de palier, une évolution linéaire. Puis la conductivité continue à diminuer plus lentement après un certain temps (174 h à 612 °C, 151 h à 589 °C).

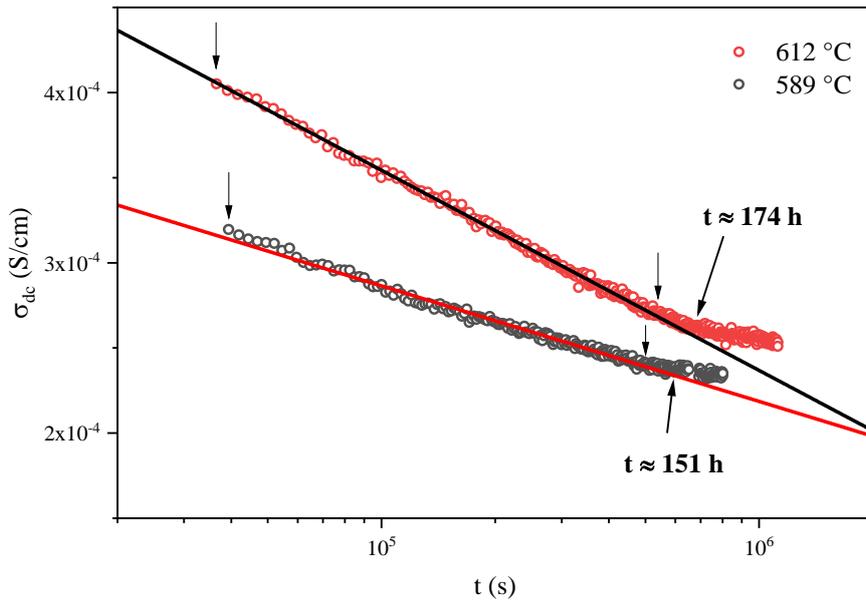


Figure 61 - Conductivité en fonction du logarithme du temps pour les isothermes à 612 °C et à 589 °C. Les droites représentent des régressions linéaires sur l'intervalle délimité par les flèches.

Une double étape de vieillissement a déjà été mise en évidence dans une étude sur l'effet d'un traitement thermique longue durée sur un borosilicate de sodium (%mol 66 SiO₂ – 26 B₂O₃ – 8 Na₂O) à différentes températures [57]. Sander *et al.* ont montré que la porosité d'un verre montrant une séparation de phase spinodale lors d'un isotherme à 680 °C ($T_{crit} = 755$ °C) évoluait selon deux régimes différents, un premier entre 19,4 et 115,5 h qu'ils ont attribué à une étape de murissement d'Ostwald (dissolution / précipitation), puis un deuxième régime après 115,5 h, qui s'étend au-delà de 1000 h de traitement, où le vieillissement est plutôt contrôlé par des processus de diffusion ou d'écoulement visqueux. On pourrait donc penser que le vieillissement de notre échantillon à basse température à partir de t_0 se fait suivant une séparation de phase spinodale (et non binodale) avec une évolution temporelle plus rapide ($\log(t)$) que pour le cas binodale ($\sqrt[3]{t}$).

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de dôme d'immiscibilité bien défini du diagramme ternaire SiO₂ – B₂O₃ – Na₂O pour nos compositions, avec notamment la température théorique de séparation de phase spinodale (T_{spi}). Cependant, à la lumière des différences d'évolution de la conductivité observée entre les isothermes à haute et basse température, on peut imaginer que notre échantillon ait subi une décomposition spinodale lors des traitements BT à 612 °C et 589 °C. La fonte, lors de son refroidissement jusqu'à l'isotherme, passe par la zone de séparation de phase binodale puis arrive dans la zone métastable de la courbe de coexistence (Figure 62) où une morphologie interconnectée peut ensuite se développer. Dans ce cas, la température T_{spi} se trouverait entre 612 et 625 °C (voir représentation schématique de la zone métastable (zone hachurée) dans la Figure 62).

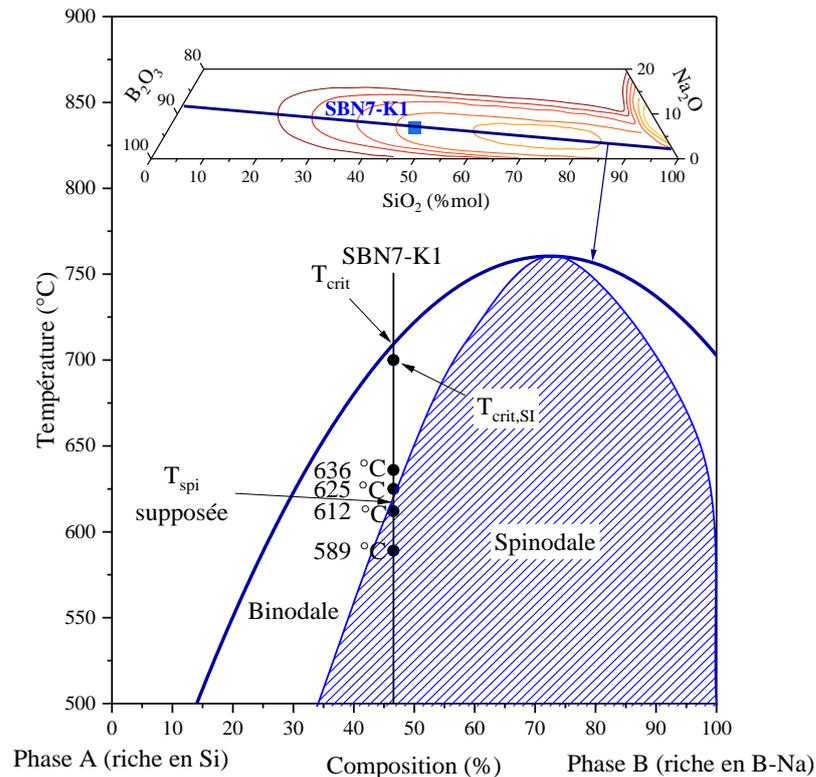


Figure 62 - Dôme d'immiscibilité définie par Haller *et al.* sur une « tie-line » du diagramme ternaire SiO₂ – B₂O₃ – Na₂O [32]. La zone hachurée est une représentation schématique de la zone de séparation de phase spinodale.

Même si les résultats de cette étude restent préliminaires, ils montrent que la conductivité statique s'avère être une propriété très sensible aux variations de morphologie et de composition [148]. De la même manière que pour les mesures réalisées dans les fontes en refroidissement, ces résultats pourraient présenter une plus grande richesse si couplés à de l'imagerie (MEB, TEM, AFM) ou en lien avec d'autres techniques (SAXS, diffusion de la lumière visible, viscosimétrie).

5. Cas de fontes d'intérêt nucléaire (SBN au molybdène)

La dernière section de ce chapitre concerne l'étude électrique de verres SBN contenant du molybdène Mo, dont nous avons déjà évoqué les enjeux du point de vue nucléaire dans le Chapitre 3. Comme expliqué, l'oxyde de molybdène est très peu soluble dans la matrice borosilicatée et va avoir tendance, même en faible quantité (> 1 %mol), à précipiter partiellement sous forme de nodules en captant le sodium de la matrice pour cristalliser par la suite en Na₂MoO₄ ou en Na₂Mo₂O₇ [39–42,109]. En conséquence, ces verres au molybdène ont une propension à former des vitrocéramiques. Afin de mieux connaître les conditions thermodynamiques de séparation de phase, ainsi que les phases cristallines résultantes qui impactent la résistance chimique du verre final, ces verres ont été largement étudiées au CEA Marcoule par MEB *in situ*, viscosimétrie, DRX, mesures d'enthalpie de dissolution, calculs thermodynamiques, etc [39–42,109]. Notamment, des études de rhéologie ont mis en évidence la transition entre un comportement Newtonien pour les fontes homogènes vers un comportement non-Newtonien lorsque ces fontes sont refroidies en dessous de la température critique, ce qui a permis la détermination de $T_{crit,visco}$ [41].

Dans cette thèse, nous proposons d'ajouter une dimension électrique à l'étude des échantillons SBN-Mo. Pour rappel, seul le SBN-M0 (63,5 SiO₂ – 16,9 B₂O₃ – 19,6 Na₂O en %mol) a été élaboré au laboratoire CEMHTI, les verres avec de l'oxyde de molybdène ayant été synthétisés au CEA Marcoule. En partant de la composition du verre SBN-M0, MoO₃ a été substitué de sorte à obtenir une composition molaire nominale

suivant la relation $(1 - x)(0,635 \text{ SiO}_2 - 0,169 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0,196 \text{ Na}_2\text{O}) - x\text{MoO}_3$. L'échantillon SBN-M0 est présent hors de la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire (Figure 23), et servira d'échantillon de référence par rapport aux trois autres verres (SBN-M1,5, M3 et M5) présentant une séparation de phase. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance et DSC en refroidissement à la vitesse de 5 °C/min en partant de 1300 °C. Il faut souligner que les trois verres *post mortem* contenant du molybdène ont présenté un aspect blanc-bleuté opaque à la fin de la caractérisation par spectroscopie d'impédance. De plus, il y avait la présence d'une phase agglomérée sur la surface du verre SBN-M5 (séparation de phase macroscopique [40]). Par contre, le verre de référence est resté totalement transparent durant tout le cycle thermique.

La Figure 63 présente les courbes de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de l'inverse de la température pour les 4 fontes étudiées. A 1300 °C, les valeurs de conductivité pour les échantillons SBN-M0, SBN-M1,5 et SBN-M3 sont presque identiques. Cependant, lors du refroidissement, une différenciation se produit, ce qui amène à des valeurs plus faibles de σ_{dc} des trois échantillons démixés par rapport à l'échantillon de référence. Cette tendance est exacerbée lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse, qui avoisine 510 °C [41]. Les échantillons SBN-M1,5 et SBN-M3 présentent tout de même des valeurs de σ_{dc} très similaires même à l'état solide ($T < T_g$). En ce qui concerne SBN-M5, celui-ci est sensiblement moins conducteur dès 1300 °C, et reste l'échantillon le plus résistif sur tout l'intervalle de température. De plus, nous pouvons noter la présence d'un petit saut de conductivité qui se traduit par une diminution de sa valeur aux alentours de T_g .

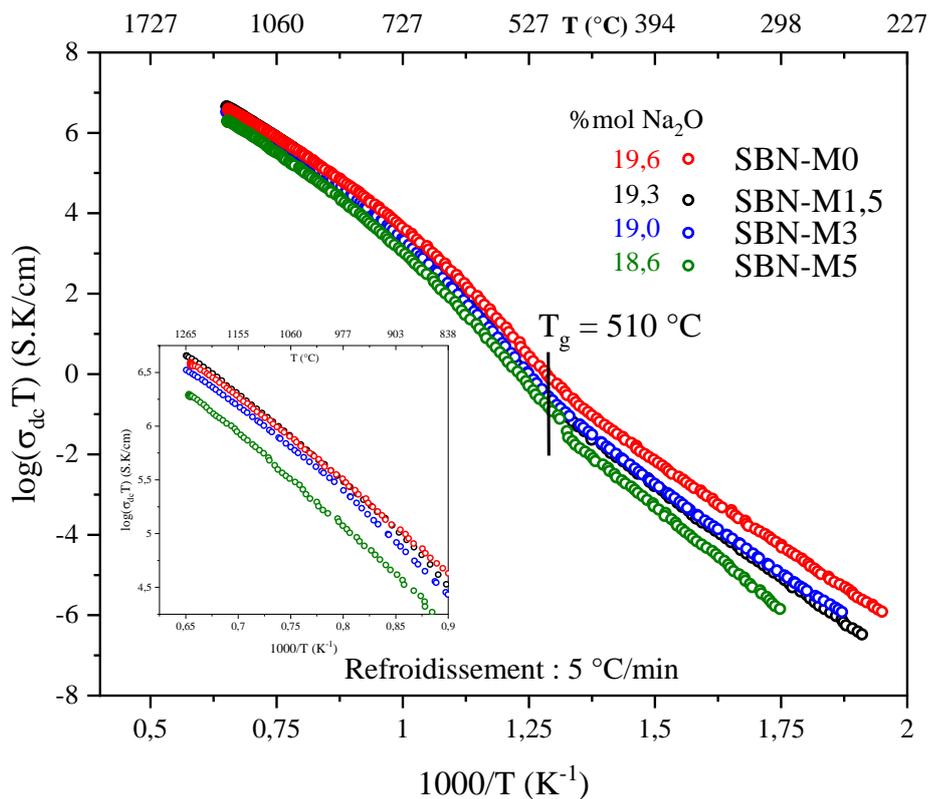


Figure 63 – Conductivité statique en fonction de la température pour les échantillons SBN-Mo. L'insert correspond à un agrandissement dans la partie haute température.

De manière analogue à l'étude précédente, nous allons comparer les mesures de conductivité (σ_{dc} et dérivée) à l'analyse thermique des échantillons pour identifier les différentes températures de transition et en estimer les valeurs. Nous commencerons par l'échantillon de référence SBN-M0, puis les échantillons SBN-M1,5 et SBN-M3, et enfin nous commenteront le comportement électrique de l'échantillon SBN-M5 séparément car il présente plusieurs particularités.

5.1. Fonte homogène (SBN-M0)

La Figure 64 montre la courbe de conductivité σ_{dc} en fonction de la température pour l'échantillon SBN-M0. A cette courbe, nous avons superposé les deux lois d'ajustement VFT et Arrhenius (respectivement rouge et bleu). A titre de comparaison, la courbe de l'échantillon SBN25-K1 a été également ajoutée dans ce graphe. La dérivée $\left(\frac{d}{dT} \ln(\sigma_{dc} \cdot T)\right)^{-\frac{1}{2}}$ de cet échantillon a montré une unique région VFT de paramètre $T_0 \approx 162 \text{ °C}$ (435 K), suivie d'une transition vitreuse à la température $T_{g,SI}$ estimée à 510 °C, valeur qui correspond à celle trouvée dans la littérature [41]. Le thermogramme de cet échantillon a montré une seule transition vitreuse estimée à 550 °C. Au vu de ces résultats, l'échantillon reste amorphe pendant toute la durée du cycle thermique de mesure. En effet, comme déjà mentionné, le verre est resté totalement transparent à la fin de l'expérience. Le comportement général de SBN-M0 n'est pas différent de ce que nous avons observé pour l'échantillon SBN25-K1. En revanche, une remarque importante concerne la différence sensible pour les valeurs de σ_{dc} entre les deux échantillons.

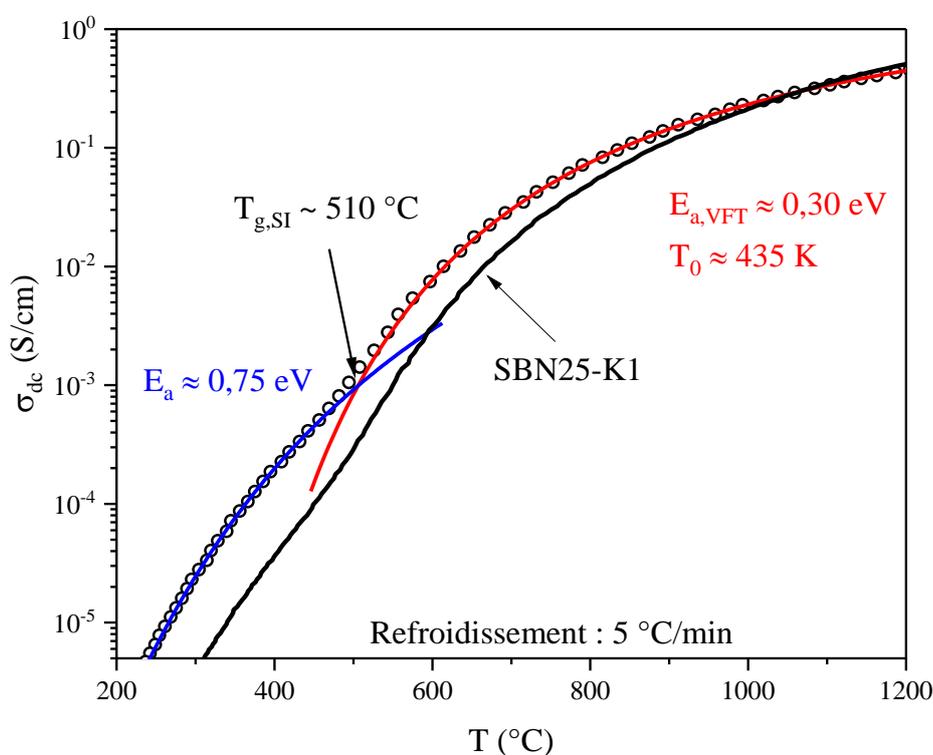


Figure 64 - Courbe de σ_{dc} en fonction de T (○ : données expérimentales, — : loi VFT, — : loi d'Arrhenius) pour l'échantillon SBN-M0. La courbe noire de l'échantillon SBN25-K1 est donnée à titre de comparaison.

Malgré sa teneur plus importante en sodium (20 et 25 %mol de Na_2O pour SBN-M0 et SBN25-K1 respectivement), l'échantillon SBN25-K1 est moins conducteur que l'échantillon SBN-M0 pour des températures inférieures à environ 1060 °C. Cette différence atteint un ordre de grandeur en dessous de T_g . Les valeurs des paramètres $E_{a,VFT}$ et E_a suivent la même tendance, et sont toutes les deux plus élevées pour la fonte à 25 %mol de sodium (0,40 eV et 0,81 eV respectivement), que pour la fonte de référence de la série Mo (0,30 eV et 0,75 eV respectivement). Cette évolution peut s'expliquer en considérant la structure des deux verres. En étudiant trois séries différentes de verres de borosilicates de sodium ($K = 1$, $K = 2,12$ et $K = 3,76$), Grandjean *et al.* ont mis en évidence que l'énergie d'activation E_a pouvait être décrite comme étant la somme pondérée de deux énergies d'activation dans le cas où le rapport R du verre était supérieur à $R_{max} = 0,5 + K/16$ [137,142]. En effet, pour ces compositions, le nombre maximum de bores tétravalents compensés par un sodium est atteint, et l'excédent de Na^+ va créer des oxygènes non-

portants. Il existe alors deux types de sites favorables aux sauts cationiques possédant chacun leur énergie d'activation, ceux liés aux $B\emptyset_4^-$ (E_a^{BIV}) et ceux liés aux NBO (E_a^{NBO}), qui vont tous les deux participer à la conductivité, et dont les valeurs sont reliées par la relation suivante :

$$E_a = (1 - x_{NBO}) \cdot E_a^{BIV} + x_{NBO} \cdot E_a^{NBO} \quad (\text{Equation 41})$$

où x_{NBO} correspond à la fraction de NBO et peut être déterminée par la relation suivante [14,15] :

$$x_{NBO} = \frac{R - R_{max}}{R} \quad (\text{Equation 42})$$

D'autre part, d'après ces auteurs, l'énergie nécessaire à un cation pour quitter un site $B\emptyset_4^-$ est supérieure à celle pour quitter un site NBO ($E_a^{BIV} > E_a^{NBO}$) [137]. Ainsi, plus le rapport x_{NBO} augmente, c'est-à-dire plus le verre est dépolymérisé, et plus l'énergie d'activation diminue. Dans notre cas, le rapport théorique x_{NBO} calculé en fonction de la composition nominale est de 0,36 pour SBN-M0 contre 0,16 pour SBN25-K1, ce qui signifie que le premier verre est plus dépolymérisé, et par conséquent est plus conducteur, malgré une teneur en sodium moins importante. Lorsque la température augmente, l'écart entre les deux courbes diminue jusqu'à venir se croiser aux alentours de 1060 °C. En effet, pour les hautes températures la composition de la fonte a un effet mineur sur la valeur de conductivité, celle-ci étant principalement pilotée par la température [12].

5.2. Fontes démixées (SBN-M1,5 et SBN-M3)

Les courbes de la dérivée $\left(\frac{d}{dT} \ln(\sigma_{dc} \cdot T)\right)^{-\frac{1}{2}}$ en fonction de la température pour les échantillons SBN-M1,5 et SBN-M3 sont représentés sur les Figure 65a et Figure 66a respectivement. En partant de l'état fondu, on peut identifier une première région qui descend jusqu'à 960 °C environ pour SBN-M1,5 (1005 °C environ pour SBN-M3) représentée par la droite rouge, suivie d'une deuxième région (droite verte) s'étendant jusqu'à 510 °C environ qui correspond à la température T_g des deux verres. D'après les travaux de Schuller *et al.*, la température critique estimée par viscosimétrie est de 989,5 °C et 1135 °C respectivement pour SBN-M1,5 et SBN-M3 [41]. La température de transition entre les deux lois VFT, attribuée à $T_{crit,SI}$, est de 960 °C pour l'échantillon SBN-M1,5 et seulement 1005 °C pour SBN-M3. La différenciation entre les deux régions VFT est plus marquée pour la fonte plus riche en MoO_3 (3%mol) que pour celle avec une plus faible teneur de molybdène (1,5%mol). Les différents paramètres des lois VFT et Arrhenius sont donnés dans le Tableau 12.

SBN-M1,5

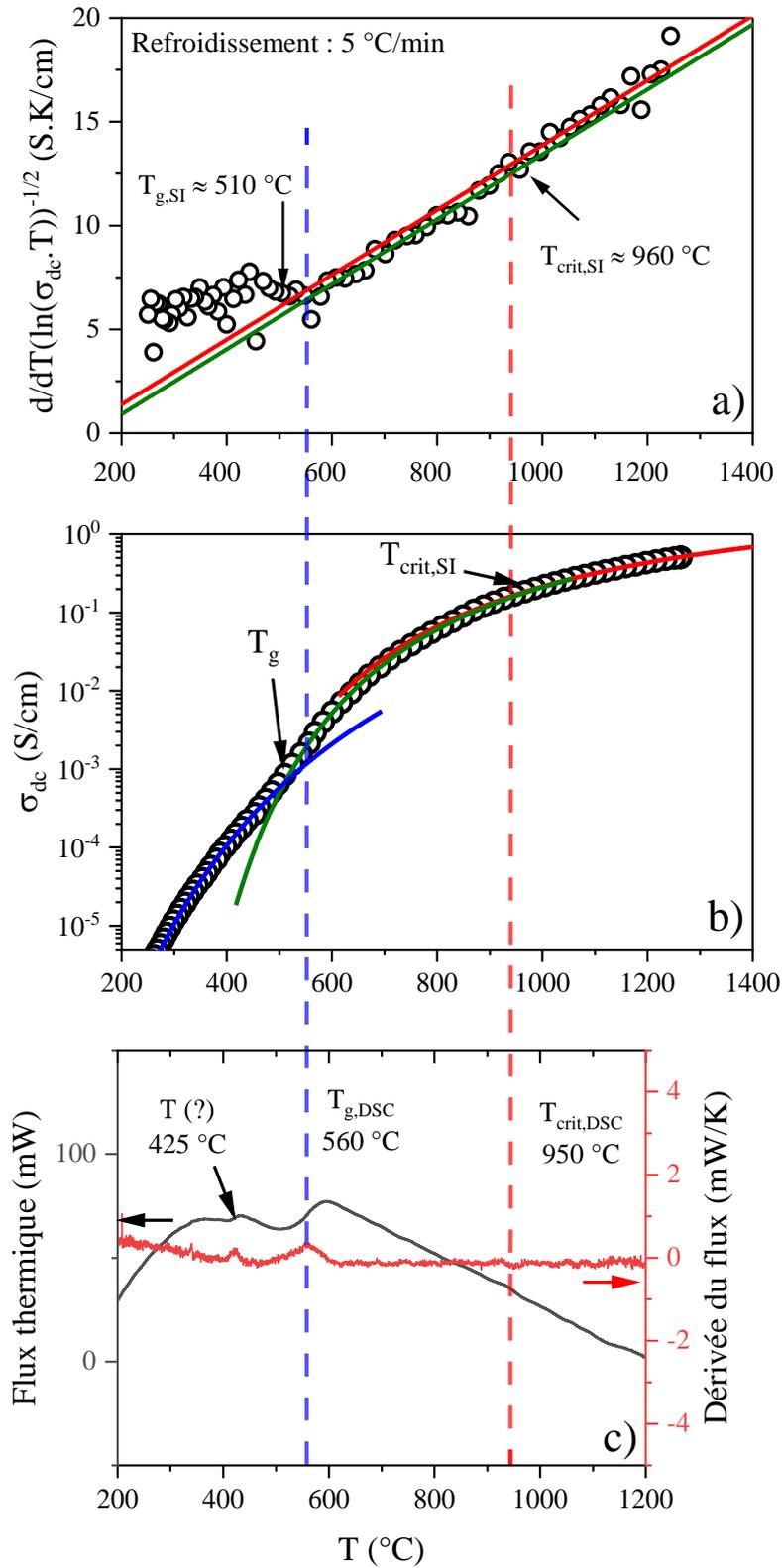


Figure 65 - a) Inverse de la racine carrée de la dérivée de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de T (○ : données expérimentales, — : régression linéaire VFT HT, — : régression linéaire VFT,BT). b) Courbe de σ_{dc} en fonction de T (○ : points expérimentaux, — : loi VFT HT, — : loi VFT BT, — : loi d'Arrhenius). c) Flux thermique (—) et sa dérivée (—) en fonction de la température mesurée par DSC, pour l'échantillon SBN-M1,5. Les droites hachurées verticales indiquent les températures $T_{g,DSC}$ (bleu) et $T_{crit,DSC}$ (rouge) déterminées par DSC.

SBN-M3

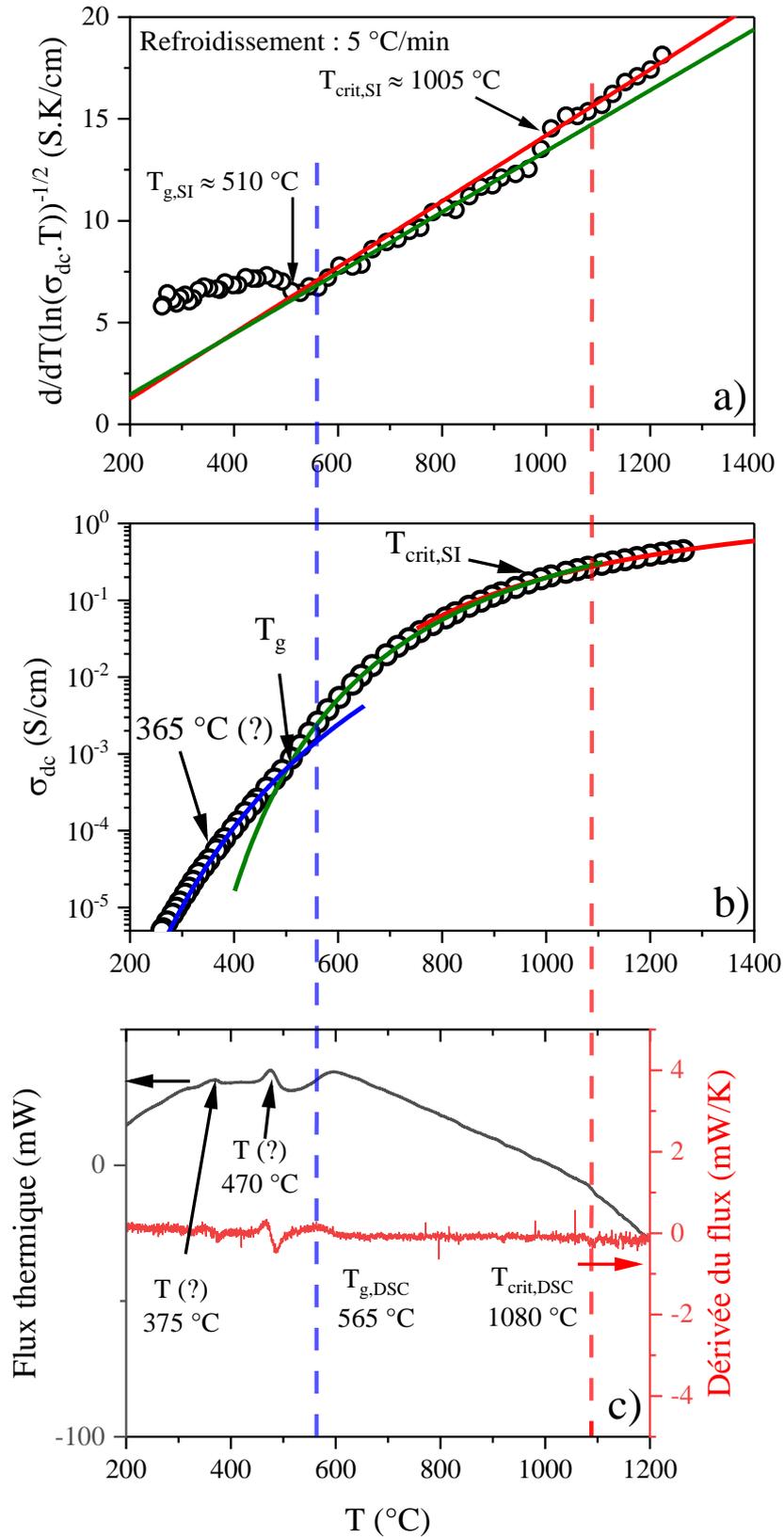


Figure 66 - a) Inverse de la racine carrée de la dérivée de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de T (\circ : données expérimentales, — : régression linéaire VFT HT, — : régression linéaire VFT,BT). b) Courbe de σ_{dc} en fonction de T (\circ : points expérimentaux, — : loi VFT HT, — : loi VFT BT, — : loi d'Arrhenius). c) Flux thermique (—) et sa dérivée (—) en fonction de la température mesurée par DSC, pour l'échantillon SBN-M3. Les droites hachurées verticales indiquent les températures $T_{g,DSC}$ (bleu) et $T_{crit,DSC}$ (rouge) déterminées par DSC.

Tableau 12 - Paramètres des lois d'ajustement VFT et Arrhenius des échantillons de la série Mo

	Valeurs	SBN-M0	SBN-M1,5	SBN-M3	SBN-M5
VFT HT	Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	4,27	4,44	4,30	4,28
	$E_{a,VFT}$ (eV)	0,30	0,35	0,33	0,34
	T_0 (K)	435	387	398	424
VFT LT	Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	-	4,44	4,56	-
	$E_{a,VFT}$ (eV)	-	0,34	0,38	-
	T_0 (K)	-	420	377	-
Arrhenius	Log(A) (S.K/cm)	4,73	5,00	5,22	5,00
	E_a (eV)	0,75	0,82	0,85	0,85

D'un point de vue général, l'influence de la séparation dans ce système est plus discrète par rapport à ce que nous avons vu dans le cas du système pur SBN. La séparation de phase se traduit ici par le fait que la loi VFT,HT surestime la conductivité de la fonte pour des températures inférieures à $T_{crit,SI}$. L'hypothèse que nous avançons est la suivante ; lors de la séparation de phase, le molybdène capte le sodium présent dans la matrice pour former des phases molybdiques (Na_2MoO_4 ou $Na_2Mo_2O_7$), ce faisant la matrice est appauvrie en porteurs de charge et devient moins conductrice. Dès lors, on comprend que les variations de conductivité observées sont liées à la quantité de MoO_3 susceptible de capter du sodium. Pour ces compositions, les variations restent faibles car la fraction massique de volume formée est limitée (inférieure à 5 %m) [41].

En outre, les images MEB des verres *post mortem* SBN-M1,5 et SBN-M3 (respectivement Figure 67a et 67b) montrent, comme attendu, une morphologie de séparation de phase binodale. Ces nodules sont représentés par les phases apparaissant blanches sur les images, ainsi que par les « trous noirs » qui correspondent à l'emprunte des nodules ayant été arrachés lors du polissage. On note une augmentation de la fraction volumique de nodules (de 3,5% à 7 %) avec l'augmentation de la teneur initiale en molybdène (respectivement de 1,5 %mol à 3 %mol). Cette observation implique que la matrice borosilicatée de l'échantillon SBN-M3 est plus appauvrie en sodium par rapport à celle de l'échantillon SBN-M1,5, ce qui peut expliquer le fait que la séparation de phase est plus prononcée du point de vue de la SI pour la fonte la plus riche en molybdène.

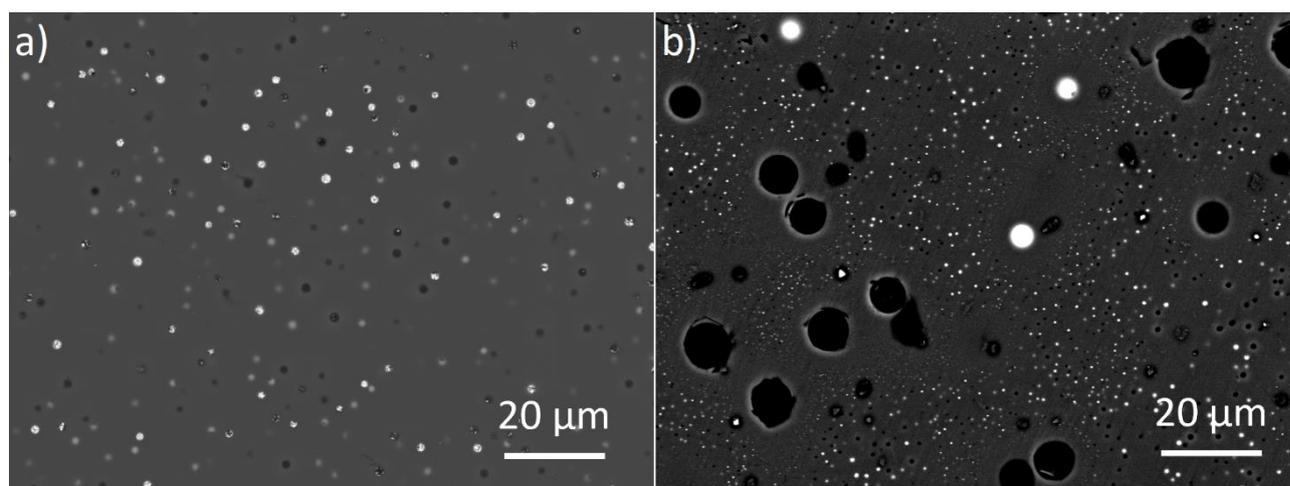


Figure 67 - Images MEB des verres *post mortem* SBN-M1,5 (a) et SBN-M3 (b).

La valeur de l'énergie d'activation E_a des verres au Mo est en accord avec celle de verres homogènes de composition similaire. D'autre part, contrairement aux fontes K1 et 10Na, il ne semble pas y avoir de deuxième transition vitreuse détectable sur la courbe de conductivité statique. L'absence de T_{g2} peut

s'expliquer très simplement par le fait que les nodules Mo-Na cristallisent rapidement lorsque la température de solidification est atteinte (680 °C), et ne présentent donc pas de transition vitreuse.

Pour confirmer l'existence des températures de transition observées, nous avons réalisé des analyses thermiques par DSC dont les résultats sont présentés dans les Figure 65c et Figure 66c pour les 2 échantillons SBN-M1,5 et SBN-M3, et qui montrent la présence d'au moins trois événements thermiques différents. Les différentes températures sont données dans le Tableau 13.

Tableau 13 - Températures de transition estimées par spectroscopie d'impédance, DSC et viscosité pour les échantillons SBN-M0, SBN-M1,5 et SBN-M3.

Values (°C)	SBN-M0	SBN-M1,5	SBN-M3
T_{crit} SI	-	960	1005
T_{crit} DSC	-	950	1080
T_{crit} Visco [41]	-	989,5	1135
T_g SI	510	510	510
T_g DSC	550	560	565

Depuis l'état fondu, il est possible de distinguer :

- une légère variation du flux thermique à des températures proches de la $T_{crit,SI}$. Cette faible amplitude peut s'expliquer par la faible fraction massique de nodules formés lors de la séparation de phase (inférieure à 5 %m) [41].
- au refroidissement, une transition vitreuse est atteinte dont la température au maximum de la dérivée du flux thermique est de 560 °C et 565 °C pour SBN-M1,5 et SBN-M3 respectivement. L'écart entre $T_{g,SI}$ et $T_{g,DSC}$ a déjà été en partie expliqué dans la section précédente comme étant lié aux différences de dynamique observée par les deux techniques (dynamique de réseau par DSC, dynamique du sodium par SI).
- en dessous de $T_{g,DSC}$, des variations exothermiques apparaissent vers 425 °C pour l'échantillon SBN-M1,5, et vers 375 °C et 470 °C dans le cas de l'échantillon SBN-M3.

Si les trois techniques (SI, DSC, viscosimétrie) sont assez concordantes pour ce qui concerne la température critique de SBN-M1,5, on observe un écart significatif (130 °C) pour l'échantillon SBN-M3 entre la température déterminée par conductivité et celle déterminée par viscosité. Dans la littérature, il a été montré que les dynamiques liées à l'écoulement visqueux d'une fonte d'oxyde et de sa conductivité sont corrélées à haute température ($T \gg T_g$), et auraient pour origine un réarrangement structural basé sur des échanges rapides entre unités polymérisées et moins polymérisées ($Q^n \leftrightarrow Q^{n-1}$, $B\phi_4^- \leftrightarrow B\phi_2O^-$) [24,28,128,149]. Plus la température diminue en approchant T_g , et plus les mécanismes se décorrèlent avec la perte de mobilité du réseau vitreux. L'écart assez important observé dans la valeur de T_{crit} déterminée par viscosité et conductivité pourrait donc s'expliquer par une différence des dynamiques des deux techniques. Il faut également souligner le fait que les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées en refroidissement continu de la fonte contrairement aux mesures de viscosité qui sont réalisés en palier après un temps de stabilisation de 30 à 45 min, ce qui peut avoir un certain effet sur les valeurs de T_{crit} .

Concernant les températures inférieures à $T_{g,DSC}$, la transition observée vers 375 °C est en accord avec la température de la cassure que nous observons sur la courbe de conductivité pour l'échantillon SBN-M3 (Figure 66b). Cependant, c'est le seul cas où un tel comportement a été observé et nous n'avons pas d'explication quant à son origine.

Pour ce qui est des pics exothermiques observés vers 425 °C pour SBN-M1,5 et vers 470 °C pour SBN-M3, ceux-ci n'ont pas d'équivalent en conductivité électrique. Il faut garder en tête qu'une phase cristalline Na_2MoO_4 se forme lors du refroidissement de la fonte. Cette phase présente différentes transitions entre polymorphes cristallins, notamment la transition α (cubique) \leftrightarrow β à une température comprise entre 451 et 457 °C [41,150,151]. Nous suggérons ainsi que le pic exothermique observé par DSC vers 425 °C pour SBN-M1,5 (470 °C pour SBN-M3) correspondent à ladite transition de phase ($\beta \leftrightarrow \alpha$) des cristaux de Na_2MoO_4 se produisant pendant le refroidissement des échantillons, transition qui ne donne aucune signature en spectroscopie d'impédance.

5.3. Fonte SBN-M5

Maintenant, nous allons aborder le cas de l'échantillon SBN-M5 qui a montré quelques particularités. La courbe de la dérivée sur la Figure 68a montre un signal très bruité avec à priori un seul régime VFT discernable qui présente une température $T_0 \approx 151$ °C (424 K). Nous avons alors modélisé la courbe de conductivité en fonction de la température sur la Figure 68b avec une seule loi VFT suivie d'une loi d'Arrhenius ($T_{g,SI}$ 510 °C). Les paramètres A_{VFT} et $E_{a,VFT}$ sont en accords avec ceux obtenus pour les autres fontes de la série au Mo (Tableau 12). A première vue, rien n'indique sur ces deux graphiques qu'il existe une température de séparation de phase. L'analyse thermique de l'échantillon SBN-M5 (Figure 68c) montre également des particularités avec la présence d'un ensemble de pics exothermiques entre 640 et 480 °C. Ces pics signent des événements vers 640 °C, 600 °C et 480 °C, qui semblent correspondre aux différentes transitions de phase de Na_2MoO_4 [41,150,151].

SBN-M5

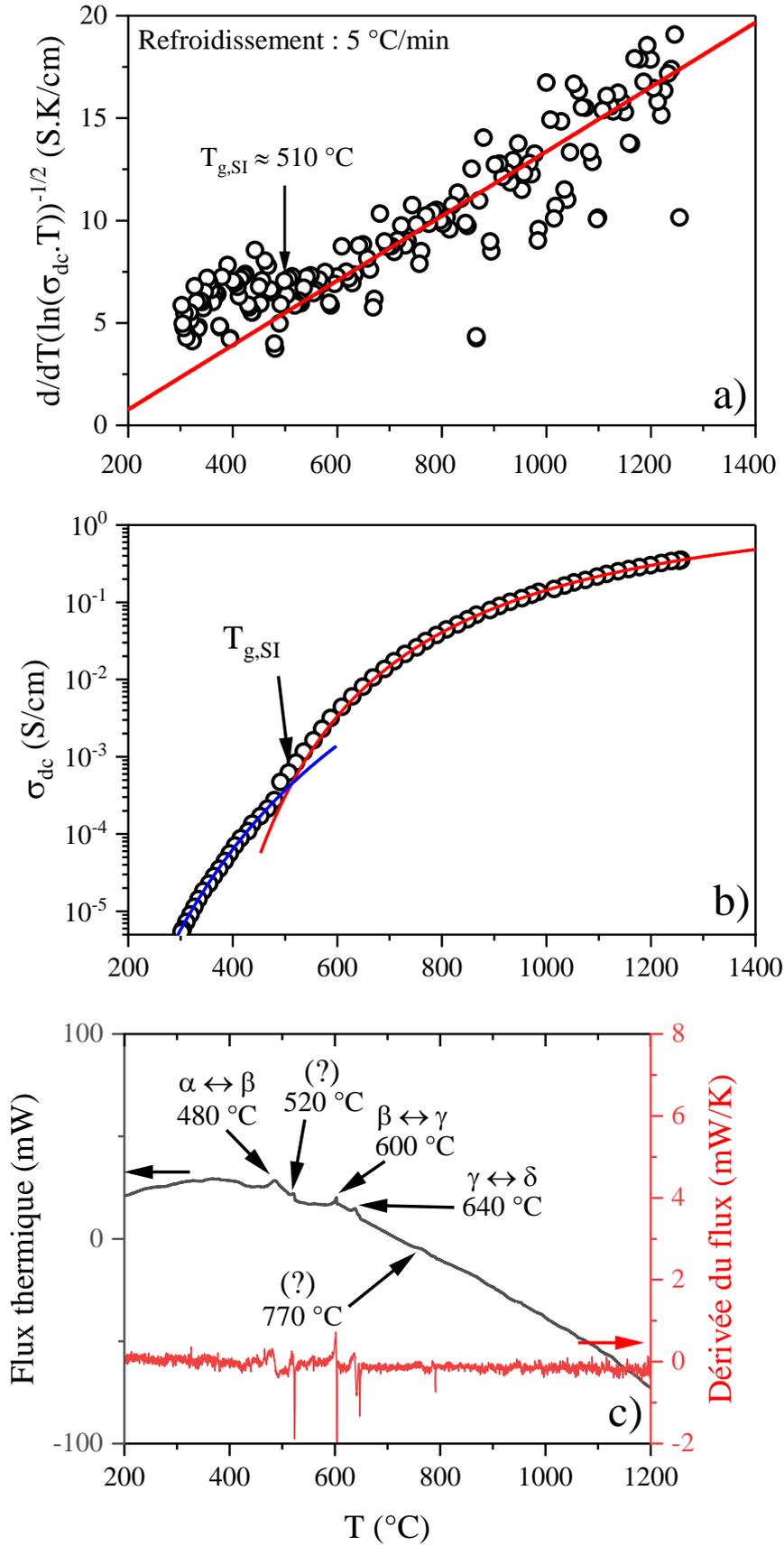


Figure 68 - a) Inverse de la racine carrée de la dérivée de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de T (○ : données expérimentales, — : régression linéaire VFT). b) Courbe de σ_{dc} en fonction de T (○ : points expérimentaux, — : loi VFT HT, — : loi d'Arrhenius). c) Flux thermique (—) et sa dérivée (—) en fonction de la température mesurée par DSC, pour l'échantillon SBN-M5.

Cependant, nous avons remarqué que les différents cycles de mesure qui ont suivi la première descente de température en spectroscopie d'impédance ne sont pas reproductibles pour SBN-M5. Nous avons superposé sur la Figure 68 les courbes de conductivité résultant de deux refroidissements successifs de cet échantillon (cycle 1 et cycle 2). On peut voir que la conductivité mesurée pendant le deuxième cycle ne coïncide pas avec celle mesurée pendant le premier, et présente des oscillations et/ou de variations plus ou moins abruptes en fonction de la température. On constate que, en dessous de 490°C température, les valeurs de conductivité statique σ_{dc} de l'échantillon obtenu lors du deuxième cycle rejoignent celles déterminées lors du cycle 1.

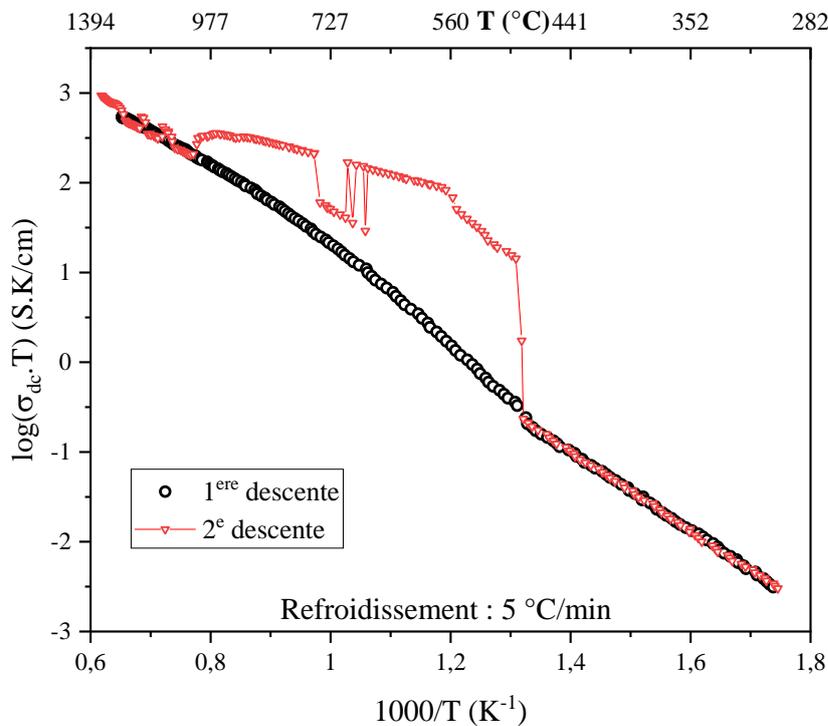


Figure 69 - Conductivité statique σ_{dc} en fonction de la température pour l'échantillon SBN-M5, lors des deux premiers cycles de mesure en refroidissement.

Pour expliquer ce comportement qui semble assez erratique mais qui a été identique (reproductible) lors des cycles thermiques postérieurs, il faut noter que l'addition de MoO_3 à partir d'environ 2% mol provoque une séparation de phase secondaire se traduisant par l'apparition d'une phase molybdique macroscopique qui vient flotter en surface de la fonte [40] (Figure 70). Bien que présente pour l'échantillon SBN-M3, la quantité de cette phase est très négligeable et se concentre sur les bords du creuset, n'influençant donc pas les mesures de conductivité. Cependant dans le cas de l'échantillon le plus chargé en molybdène (SBN-M5), la présence de cette phase macroscopique est non négligeable, et se trouve principalement au milieu de la surface du verre (Figure 70).



Figure 70 - Creuset de l'échantillon SBN-M5 *post mortem* présentant une séparation de phase secondaire. Une légère forme de bol est visible vers le milieu de la surface, avec une matière blanche poudreuse qui correspond à la phase macroscopique.

Le scénario le plus probable est que cette séparation de phase macroscopique, qui serait bien plus conductrice, a commencé à se mettre en place lors de la première fusion (cycle 1 de conductivité). Déjà bien avancée, elle a continué ensuite d'évoluer jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment pour court-circuiter les électrodes de la cellule de mesure à partir du 2^e cycle. La conductivité statique déterminée ensuite (entre 1015 et 490 °C) est instable, d'une part à cause de la percolation de phase secondaires entre les électrodes, et d'autre part car cette phase peut cristalliser et subir des transitions entre différents polymorphes. Enfin, la valeur de la conductivité retrouve sa valeur initiale en dessous 490 °C. A ces températures inférieures à T_g , la percolation de la phase secondaire ne peut probablement plus être assurée (dilatation thermique, milieu très visqueux entravant les mouvements, ...) de telle sorte qu'on mesure à nouveau la conductivité du verre demixé.

Nous constatons qu'une séparation de phase a bien eu lieu dans cet échantillon. Pourtant, la température critique de démixtion n'a pu être mesurée par aucune technique de caractérisation (SI ou DSC). Cela peut être expliqué par le fait que la température critique de démixtion se trouve à une température supérieure aux valeurs des températures analysées. En effet, en extrapolant les valeurs de $T_{crit,visco}$ pour une teneur en MoO₃ de 5 %mol, on obtiendrait une température virtuelle d'environ 1320 °C, qui est supérieure à la température de départ de nos mesures d'impédance (1300°C).

Conclusion du Chapitre 4

En suivant le refroidissement de fontes d'oxydes depuis 1400 °C, nous avons mis en évidence pour la première fois, par spectroscopie d'impédance, l'apparition d'une séparation de phase amorphe pour certaines compositions pauvres en sodium (moins de 10% molaire de Na₂O) dans le système ternaire SiO₂-B₂O₃-Na₂O (SBN).

Dans l'état fondu ($T > T_g$), la conductivité σ_{dc} est assurée par un mécanisme de sauts cationiques (Na⁺) assistés par le mouvement du réseau vitreux ; on parle alors de mouvement coopératif cations-réseau. Pour ce qui est des fontes susceptibles de démixer, l'étude électrique nous a montré que la séparation de phase se manifeste par la présence d'un épaulement sur la courbe de conductivité électrique à une température critique de séparation de phase T_{crit} , comprise entre 660 et 725 °C en fonction de la composition. En outre, la conductivité de ces fontes a été modélisée par deux lois VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) de paramètres différents séparées par T_{crit} , contre une seule dans le cas de la fonte homogène SBN25-K1. De plus, nous avons mis en évidence la présence de deux températures de transitions vitreuses sur la courbe de conductivité, l'une attribuée au verre riche en silicium (T_{g2}), et l'autre, à plus basse température, attribuée au verre riche en borate de sodium (T_{g1}). La courbe de conductivité située entre les deux températures T_{g2} et T_{g1} a été modélisée par une loi d'Arrhenius ayant une énergie d'activation nettement plus élevée (~ 1,80 eV) que pour le verre homogène (~ 0,80 eV). Il convient de signaler par ailleurs que les différentes températures déterminées par SI (T_{crit} , T_{g1} et T_{g2}) sont en très bon accord avec celles obtenues par DSC d'une part, et celles données dans la littérature d'autre part [32,138].

Une étude électrique analogue a été réalisée sur des fontes d'intérêt nucléaire de borosilicate de sodium contenant de faibles quantités de molybdène (SBN-Mo), dans le cadre d'une collaboration avec le CEA Marcoule. Ces dernières présentent, lors de leur refroidissement depuis la fonte, une séparation de phase binodale avec des nodules de phases cristallines de molybdates de sodium dispersés dans une matrice vitreuse. Les températures T_{crit} de séparation de phase obtenues par spectroscopie d'impédance sont globalement en accord avec celles obtenues par des études rhéologiques (viscosité) réalisées au CEA [41]. Pour ces fontes, nous avons constaté la présence d'une seule température de transition vitreuse (T_g) dont la valeur est proche de celle du verre parent. En effet, contrairement aux verres ternaires SBN qui présentent une séparation de phase avec coexistence de deux phases amorphes (et donc 2 températures T_g), les verres SBN-Mo présentent une séparation de phase avec une seule phase amorphe englobant la phase cristalline (et donc une seule température T_g).

Pour les deux séries SBN et SBN-Mo, l'analyse MEB des verres *post-mortem* à température ambiante a mis en évidence que la morphologie, binodale ou spinodale, dépend de la composition. D'autre part, les variations de la conductivité à la température critique sont plus discrètes lorsque les deux phases sont interconnectées (morphologie spinodale), que dans le cas où des nodules sont isolés dans une matrice percolante (morphologie binodale). Dans ce dernier cas, la conduction est essentiellement pilotée par l'enrichissement (ou l'appauvrissement) de la matrice percolante en porteurs de charge (Na⁺).

Enfin, des mesures de conductivité réalisées durant des paliers de température de longue durée (jusqu'à 300 h) sur la fonte SBN7-K1 (46,5 SiO₂ – 46,5 B₂O₃ – 7 Na₂O en %mol) a permis d'observer deux tendances distinctes, où la conductivité évolue de façon linéaire :

- en fonction de \sqrt{t} . Nous avons associé cette évolution à l'étape de coalescence des nodules (vieillessement) suivant une séparation de phase binodale.
- en fonction de $\log(t)$. Nous avons suggéré que ce comportement pourrait correspondre à une décomposition spinodale.

Pour confirmer ou infirmer ces hypothèses, il serait intéressant de réaliser des expériences MEB (ou MET) *in situ* dans les mêmes conditions thermiques, afin d'observer l'évolution de la morphologie de ces échantillons en temps réel.

Chapitre 5 : Etude des verres (état solide)

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation électrique de nos échantillons dans l'état solide. Dans un premier temps, le choix de la métallisation utilisée ainsi que la détermination du facteur géométrique seront décrits. Ensuite, nous compléterons l'étude de nos fontes des deux séries SBN-K1 et SBN-Mo par des mesures obtenues par spectroscopie d'impédance de verres *post mortem*, c'est-à-dire d'échantillons extraits des creusets après caractérisation de l'état fondu. Enfin, nous étudierons l'évolution en température des propriétés électriques des verres de la série K1 après différents traitements thermiques *ex situ* afin d'induire une séparation de phase dans ces verres. Nous évaluerons l'effet de la séparation de phase sur la conductivité statique, mais également sur les propriétés diélectriques au travers du comportement en fréquence. Ces résultats seront appuyés par des images MEB obtenues pour chaque échantillon traité thermiquement, et également par une analyse chimique quantitative réalisée par microsonde dans le cas du verre SBN4-K1 (%mol 48 SiO₂ – 48 B₂O₃ – 4 Na₂O). Nous proposerons enfin différents modèles de circuits équivalents pour tenter d'interpréter les propriétés électriques de nos verres en rapport avec leur microstructure.

1. Métallisation pour la caractérisation des verres

Les échantillons sont obtenus en découpant des morceaux de verre massif à l'aide d'une scie à fil diamanté dans les dimensions voulues, aussi bien en termes de longueur/largeur qu'en termes d'épaisseur. L'échantillon final doit avoir la forme d'une lame mince à faces parallèles, avec une épaisseur entre 0,6 et 1 mm, et sa plus grande face doit pouvoir contenir un cercle de diamètre compris entre 8 et 12 mm (Figure 71). La scie à fil est adaptée pour découper de faibles épaisseurs de verre (inférieures au mm) sans risquer de le casser, et permet également d'obtenir un état de surface permettant une bonne adhérence à la métallisation.

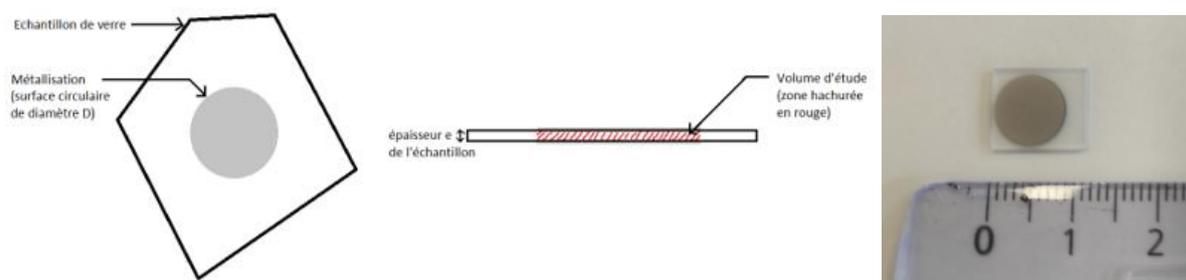


Figure 71 - Schéma d'échantillon métallisé pour la spectroscopie d'impédance solide (gauche) avec échantillon de verre métallisé (droite).

Le matériau qui a été choisi pour la métallisation des échantillons est le platine ; en effet, c'est un matériau bon conducteur électrique qui assure le contact électrique entre les électrodes et l'échantillon, et qui présente une bonne tenue à la corrosion en température. Pour les expériences de conductivité à basse température ($T < 600$ °C), la métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique d'une couche de platine sur chaque face de la lame de verre. Un cache est utilisé pour obtenir une surface métallisée circulaire de diamètre connu. Le temps de pulvérisation est de 3 minutes par face, permettant alors d'obtenir une épaisseur de couche de Pt d'environ 30 nm (estimée par MEB). Cependant, cette couche se dégrade lorsque la température dépasse 600 °C et finit par se détacher de l'échantillon.



Figure 72 - Echantillon métallisé à l'encre de Pt (gauche) avec ses deux disques de platine (droite).

Pour les mesures de conductivité à plus haute température dans l'état solide ($T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$), nous avons utilisé une laque de platine que l'on étale sur toute la surface de l'échantillon à l'aide d'un pinceau (Figure 72). Une fois la laque appliquée, elle est séchée à l'air pendant une heure, puis mise à l'étuve ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant une nuit. Dans ce cas, l'échantillon est placé entre deux plaques de platines en contact avec les fils de mesures, eux même connectés à l'impédancemètre.

Dans les deux cas, le facteur géométrique $f_{géo}$ de l'échantillon est obtenu en divisant l'épaisseur de ce dernier par la surface métallisée :

$$f_{géo} = \frac{e_{\text{échantillon}}}{S_{\text{métallisée}}} \quad (\text{Equation 43})$$

Pour une métallisation à la laque de platine et dans le cas d'échantillons ne présentant pas une géométrie simple, nous avons utilisé le logiciel de traitement d'image ImageJ pour calculer l'aire de la surface métallisée avec précision.

2. Verres *post mortem* (PM) (après caractérisation de la fonte)

Cette section concerne l'étude électrique, par spectroscopie d'impédance, des verres *post mortem* extraits des creusets après leur caractérisation depuis l'état fondu. Rappelons qu'à l'état solide, les mesures ont été effectuées en montée de température à la vitesse de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à des températures supérieures à T_g de quelques dizaines de degrés.

2.1. Série K1

2.1.1 SBN10-K1

A titre d'exemple, la Figure 73 présente la courbe de conductivité statique obtenue pour le verre SBN10-K1 (PM) dans un diagramme d'Arrhenius, sur l'intervalle de température $220 - 505 \text{ }^\circ\text{C}$. En dessous de $220 \text{ }^\circ\text{C}$, l'échantillon est trop résistif et sa résistance ($R_{dc} > 10^{10} \Omega$) tombe en dehors de la gamme de mesure de notre impédancemètre. De l'autre côté, au-delà de $505 \text{ }^\circ\text{C}$, l'échantillon commence à ramollir, ce qui fausse le facteur géométrique d'une part, et risque d'endommager la cellule de mesure d'autre part (électrodes « piégées » dans le verre solide après refroidissement de l'échantillon).

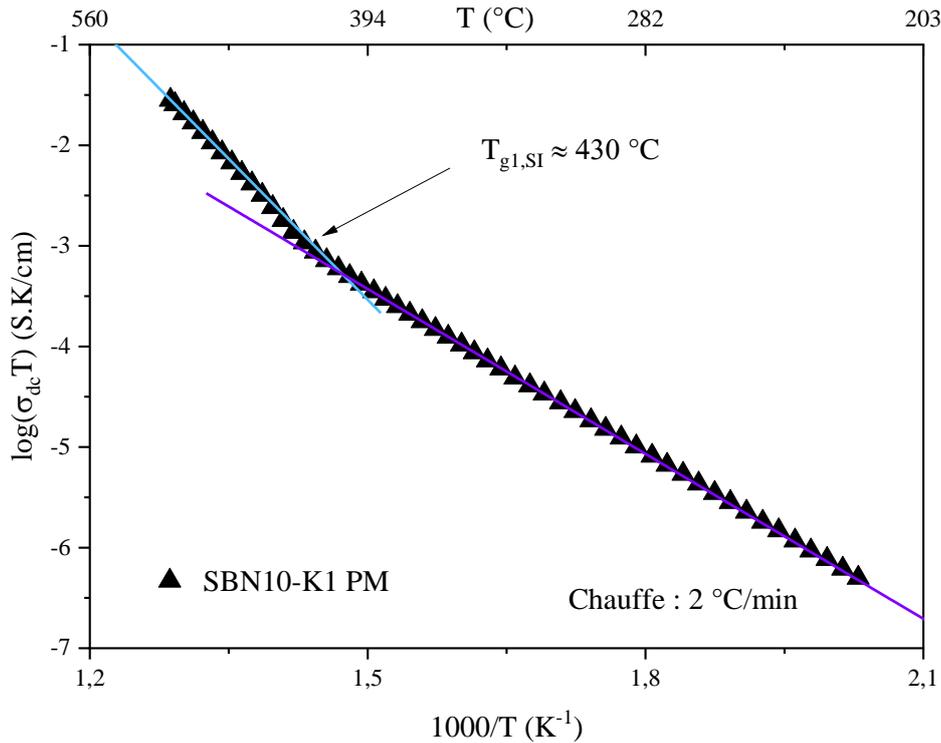


Figure 73 - Conductivité de l'échantillon *post mortem* SBN10-K1 (— : loi d'Arrhenius pour $T > T_{g1,SI}$, - : loi d'Arrhenius pour $T < T_{g1,SI}$).

Sur la Figure 73, on constate que pour la partie basse température, les points expérimentaux sont parfaitement alignés sur une droite jusqu'à une température voisine de 430 °C. Puis, la courbe de conductivité s'infléchit et continue à augmenter avec une pente plus grande. Au-dessus du point d'inflexion, nous avons peu de points expérimentaux, mais ces derniers semblent suivre une nouvelle droite. Nous avons alors modélisé ces deux régions linéaires par deux lois d'Arrhenius d'énergie d'activation respectives 1,08 et 1,85 eV, et attribué la température correspondant au point d'inflexion (430 °C) à la température de transition vitreuse mesurée par SI ($T_{g1,SI} \approx 430$ °C). En effet, cette température est très proche de $T_{g1,DSC} \approx 445$ °C déterminée par analyse thermique DSC. Rappelons que la température $T_{g1,SI}$ est inaccessible à partir des mesures de conductivité dans la fonte, car elle tombe en dehors de la gamme de sensibilité du dispositif utilisé pour les mesures dans l'état fondu.

Afin de comparer les résultats de conductivité obtenus dans la fonte (au refroidissement) et du verre solide (au chauffage), nous avons superposé les données correspondantes pour l'échantillon SBN10-K1 PM sur un même graphe en coordonnées d'Arrhenius (Figure 74). On constate alors un très faible écart des valeurs de conductivité mesurées par les deux dispositifs dans leur zone commune de température ($T_{g2,SI} < T < T_{g1,SI}$).

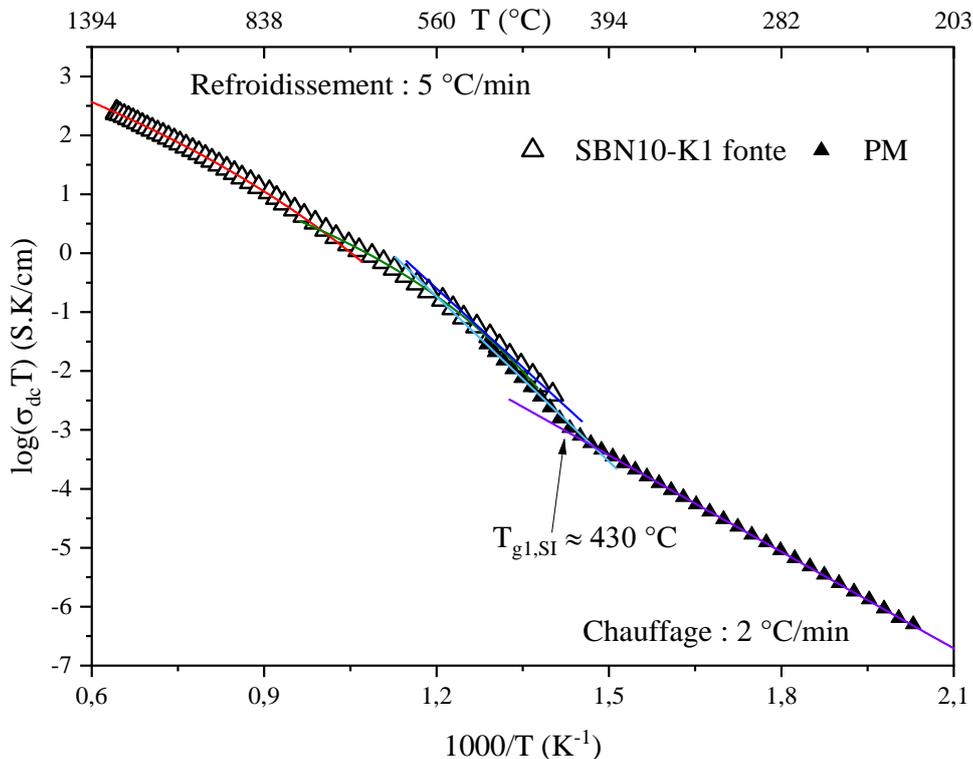


Figure 74 - Conductivité de l'échantillon SBN10-K1. Les symboles Δ correspondent aux données expérimentales obtenues lors du refroidissement de la fonte (— : loi VFT,HT, - - : loi VFT,BT, - - : loi d'Arrhenius). Les symboles \blacktriangle correspondent aux données expérimentales obtenues lors du chauffage du verre *post mortem* (— : loi d'Arrhenius pour $T > T_{g1,SI}$, - - : loi d'Arrhenius pour $T < T_{g1,SI}$).

Ce faible écart peut s'expliquer par la modification du facteur géométrique de la cellule de mesure dans la fonte, dans la partie basse température. En effet, comme expliqué au Chapitre 4, le facteur de cellule est déterminé à température ambiante par calibration à l'aide d'une solution liquide KCL 1M, dont le comportement électrique est proche de celui des fontes étudiées. Cependant, aux basses températures, la fonte devient plus visqueuse ce qui a pour effet de modifier légèrement la répartition des lignes de champs électrique, et par conséquent le facteur de cellule.

Ainsi, nous considérons que les valeurs de conductivité mesurées aux alentours de T_g en chauffant le verre « solide », sont plus précises que celles obtenues en refroidissant la fonte « liquide ». En effet, dans le cas d'un échantillon solide en forme de lame à faces parallèles, le facteur géométrique est calculé avec une grande précision à partir des dimensions de la lame de verre.

2.1.2 Effet de la composition

La Figure 75 présente l'ensemble des courbes de conductivité obtenues lors du chauffage des verres PM de la série K1 (SBN4-K1, SBN7-K1, SBN10-K1 et SBN25-K1). On constate alors que tous les verres de cette série présentent la même tendance que celle observée précédemment. C'est-à-dire que pour chaque composition, il existe deux régions linéaires de pentes différentes, séparées par une température de transition vitreuse $T_{g1,SI}$ (indiquée par une flèche dans la Figure 75) dont la valeur varie de 375 °C (SBN4-K1) à 500 °C (SBN25-K1). Nous avons reporté les valeurs de cette température $T_{g1,SI}$ dans le Tableau 14, ainsi que celle obtenue par analyse thermique DSC.

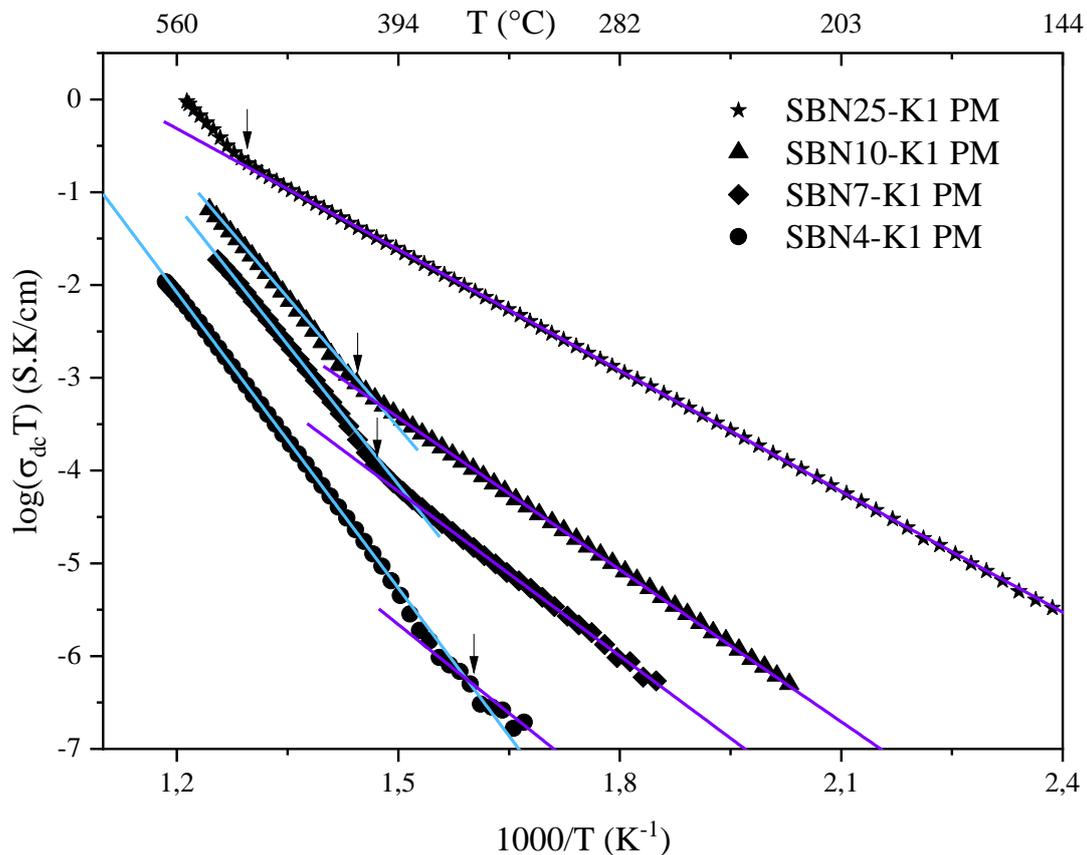


Figure 75 - Conductivité des échantillons *post mortem* de la série K1 (— : loi d'Arrhenius HT, — : loi d'Arrhenius BT). La flèche indique la valeur de conductivité σ_{dc} à $T_{g1,SI}$.

Tableau 14 - Températures de transition estimées par SI et celles déterminées par DSC pour la série d'échantillons K1.

Values (°C)	SBN4-K1	SBN7-K1	SBN10-K1	SBN25-K1
T_{g2} SI	575	540	515	-
T_{g2} DSC	550	565	535	-
T_{g1} SI	375*	410*	430*	500
T_{g1} DSC	385	415	445	525

* : Valeurs obtenues à partir des mesures SI des verres *post mortem*

T_{g1} augmente de façon quasi-linéaire en fonction de la teneur en sodium pour les verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1. Un même comportement est observé sur les borates de sodium, dans l'intervalle de composition ($< 15\% \text{mol Na}_2\text{O}$) où le Na_2O est uniquement compensateur de BO_4^- [117]. L'évolution de la température T_{g1} , associée au verre riche en B-Na, est donc corrélée à l'augmentation de BO_4^- en fonction de la teneur initiale en sodium. Les valeurs plus importantes de T_{g1} , comparées à celles des verres binaires, s'expliquent par la présence de silicium dans cette phase [139].

Au contraire, T_{g2} diminue quand la teneur initiale en sodium augmente. Cette température de transition vitreuse est associée à la phase riche en silicium. Dans cette phase, le peu de sodium restant va venir compenser le bore pour former des BO_4^- . La diminution de T_{g2} peut alors indiquer que, dans la phase riche en silicium, la proportion de bore augmente quand la teneur en sodium augmente.

Les deux régions linéaires sur les courbes du verre PM (Figure 75) ont été modélisées chacune par une loi d'Arrhenius et sont représentées sur le graphe par les droites cyan et violette. Les valeurs des paramètres des lois ajustées sur la partie solide sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 - Paramètres ajustés des lois d'Arrhenius utilisées pour modéliser la courbe de conductivité des verres PM de la série K1. La valeur entre parenthèses correspond à la valeur obtenue depuis la caractérisation dans la fonte.

Valeurs		SBN4-K1	SBN7-K1	SBN10-K1	SBN25-K1
Arrhenius HT	Log(A) (S.K/cm)	10,7	10,0	10,5	-
$(T > T_{g1})$	E_a (eV)	2,11 (1,79)	1,85 (1,79)	1,85 (1,77)	-
Arrhenius BT	Log(A) (S.K/cm)	5,9	4,6	4,8	4,9
$(T < T_{g1})$	E_a (eV)	1,26	1,17	1,08	0,86

Dans les intervalles de température en commun, la valeur de l'énergie d'activation déterminée depuis la courbe du solide est similaire à celle déterminée depuis la courbe de la fonte pour les échantillons SBN7-K1, SBN10-K1 et SBN25-K1. En revanche, cette énergie augmente considérablement pour l'échantillon SBN4-K1, avec un paramètre E_a calculé à partir de l'état solide de 2,11 eV, contre 1,79 eV pour le paramètre obtenu depuis la fonte. Un tel écart peut toutefois se comprendre par le peu de points disponibles dans la courbe de la fonte. En effet, pour cet échantillon, $T_{g2,SI}$ vaut 575 °C alors que la conductivité depuis l'état fondu a été mesurée jusqu'à une température de 542 °C. Concernant les énergies d'activations données par la loi d'Arrhenius en dessous de la température T_{g1} , elles diminuent entre 1,26 eV (SBN4-K1) et 0,86 eV (SBN25-K1) à mesure que la teneur en sodium augmente. Ce type de comportement est similaire à ce que l'on peut observer dans le cas de verres homogènes [12,79,137,152].

Enfin, les très faibles différences des propriétés électriques observées (conductivité et énergie d'activation) entre la fonte et le verre *post mortem*, montrent que ce dernier n'a pas été altéré lors de son chauffage au-delà de sa température de transition vitreuse T_{g1} .

2.2. Série SBN-Mo

La courbe de conductivité des verres *post mortem* de la série SBN-Mo ont été superposées dans un diagramme d'Arrhenius Figure 76. On remarque que la conductivité tend à diminuer à mesure que la teneur initiale en MoO₃ augmente. Nous avons suggéré dans le chapitre précédent que ces variations étaient liées d'une part, à la diminution de la teneur en Na₂O lors de l'ajout de MoO₃, et d'autre part, à l'appauvrissement en porteurs de charge Na⁺ de la matrice borosilicatée lors de la formation des nodules molybdiques (Na₂MoO₄). Par ailleurs, plus la teneur initiale en oxyde de molybdène est grande et plus importante sera la fraction volumique de nodules formés [40,41], ce qui explique pourquoi SBN-M5 est l'échantillon le moins conducteur.

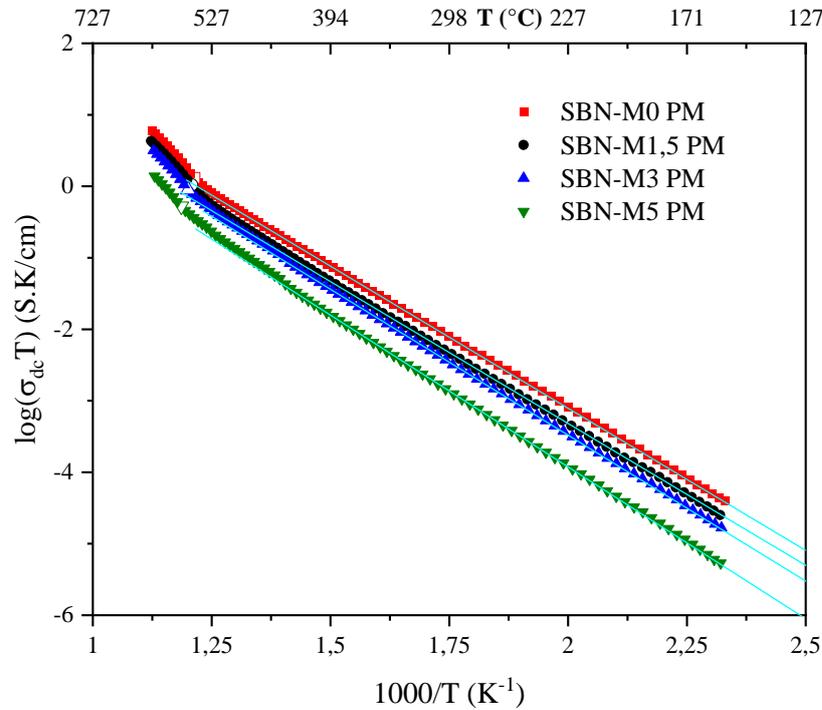


Figure 76 - Conductivité des échantillons *post mortem* de la série SBN-Mo. (- : loi d'Arrhenius). Le symbole vide indique la valeur de conductivité σ_{dc} à $T_{g,SI}$.

En outre, nous pouvons identifier deux régions principales sur la courbe de ces verres PM :

- une région non arrhénienne ($T > T_{g,SI}$), qui correspond à la fin de la région VFT basse température identifiée sur la courbe de conductivité des fontes. Cependant, compte tenu du peu de points expérimentaux disponibles, il n'a pas été pertinent de modéliser cette partie de la courbe par une loi VFT.
- une région linéaire ($T < T_{g,SI}$) qui peut être ajustée par une loi d'Arrhenius.

Les températures $T_{g,SI}$ estimées depuis les courbes de conductivité du solide (560 ± 10 °C) sont très similaires à celles estimées par analyse thermique, et semblent augmenter, quoique légèrement, quand la teneur en molybdène augmente. Ce comportement s'explique par le fait que le molybdène capte des cations sodiums liés à des NBO [40], ce qui tend à polymériser le réseau borosilicaté et donc élever sa température T_g [153].

Les paramètres de la loi d'Arrhenius ajustés sur la courbe de conductivité des verres *post mortem* sont donnés dans le Tableau 16. L'énergie d'activation n'évolue presque pas avec la composition, ce qui reste cohérent compte tenu des faibles variations de conductivité observées. En revanche, par rapport aux valeurs E_a déterminées depuis la fonte (valeurs entre parenthèses dans le Tableau 16), les énergies calculées depuis le verre PM sont moins dispersées. Quoi qu'il en soit, on observe très peu de différences entre les valeurs d'énergie d'activation de la fonte ($T < T_g$) et du verre *post mortem*, ce qui tend à montrer que le verre PM n'a pas été altéré.

Tableau 16 - Paramètres ajustés de la loi d'Arrhenius utilisée pour modéliser la courbe de conductivité des verres PM de la série Mo à $T < T_{g,SI}$. La valeur entre parenthèses correspond à la valeur obtenue depuis la caractérisation dans la fonte.

Valeurs		SBN-M0	SBN-M1,5	SBN-M3	SBN-M5
Arrhenius	Log(A) (S.K/cm)	4,87	4,62	4,68	4,50
	E_a (eV)	0,79 (0,75)	0,79 (0,82)	0,81 (0,85)	0,83 (0,85)

Enfin, on remarquera la présence d'une légère inflexion vers 440 °C sur les courbes des verres SBN-M3 et SBN-M5 (Figure 76). Nous avons identifié un pic exothermique sur le thermogramme des deux échantillons (Figure 66c et Figure 68c) à une température similaire, que nous avons attribué à la transition du Na_2MoO_4 entre sa phase cubique (α) et une phase β [40]. Il semble donc que cette transition ait un impact (discret) sur l'évolution de la conductivité des verres PM, ce qui voudrait dire que les nodules contribuent à la réponse électrique des échantillons.

3. Verres traités *ex situ* (série K1)

Cette partie concerne l'étude de verres SBN de la série K1 obtenus par procédé classique de fusion/trempe. Certains échantillons ont été recuits à la suite de différents traitements thermiquement *ex situ* pour provoquer une séparation de phase. Dans un premier temps, nous donnerons une description des échantillons étudiés, avec notamment l'apparence des verres à l'œil nu en fonction de l'histoire thermique. Nous analyserons également la morphologie observée au MEB, et pour l'échantillon SBN4-K1, une quantification de la composition des deux phases existantes sera réalisée par microsonde.

Nous comparerons ensuite les courbes de conductivité des différents échantillons en fonction de la température, de la composition et du traitement thermique. Pour une composition donnée, ce sont les verres n'ayant pas subis de traitement thermique qui serviront de référence. Nous nous intéresserons également à la réponse fréquentielle des échantillons, et enfin, nous proposerons des modèles de circuits équivalents pour tenter de simuler la réponse électrique de nos verres.

3.1. Description des échantillons

Les verres obtenus par trempe thermique sont les verres qui seront qualifiés de « trempés », et sont transparent à l'œil nu. Nous avons ensuite traité thermiquement quelques échantillons à différentes températures ($T > T_{g1}$) et pendant des durées variables. En fonction de ces deux paramètres (température et temps), ainsi que de la composition, l'apparence des verres a été altérée de manière plus ou moins importante (Tableau 17).

Tableau 17 - Résumé des traitements thermiques effectués sur les échantillons SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1

Composition	Non traité	550 °C 20 h	600 °C 20 h	600 °C 40 h
SBN4-K1				
SBN7-K1				
SBN10-K1				

Comme décrit par la suite, nous avons effectué 3 traitements thermiques :

- 550 °C pendant 20 h. C'est le traitement qui, de manière générale, altère le moins l'apparence du verre. A l'issue de ce recuit, l'échantillon SBN4-K1 est opaque, SBN7-K1 est opalescent et SBN10-K1 apparaît clair.
- 600 °C pendant 20 h. L'altération visuelle est plus importante pour le verre SBN10-K1 qui est devenu opalescent, mais reste transparent, et pour le verre SBN7-K1 qui est devenu opaque. L'aspect visuel de l'échantillon SBN4-K1 a peu évolué.
- 600 °C pendant 40 h. Les verres SBN4-K1 et SBN7-K1 sont opaques, le SBN10-K1 conserve encore une certaine transparence.

Il existe différents mécanismes à l'origine de la coloration d'un verre, mais dans notre cas elle est due à la présence des hétérogénéités qui diffusent la lumière incidente [154,155]. La couleur et l'opacité du verre obtenu après recuit peuvent donc donner une idée sur la taille moyenne de la microstructure du verre démixée. De nos observations sur l'apparence visuelle des verres, on remarque que les échantillons SBN4-K1 sont les plus altérés à l'issue d'un traitement thermique par rapport aux deux autres compositions. Cela peut indiquer que les verres SBN4-K1 présentent une séparation de phase avec une morphologie grossière (tailles de phase importantes), qui tend à s'affiner à mesure que la teneur initiale en sodium augmente.

Afin d'observer et comparer entre elles les morphologies obtenues, nous avons effectués des micrographies MEB. Des images obtenues avec un même grossissement (x8000) sont présentées sur la Figure 77. Pour le verre SBN4-K1 recuit à 600 °C pendant 20 h, et pour pouvoir garder une vue d'ensemble de la microstructure, le grossissement utilisé est plus faible (x2000). Sur les 9 images, nous pouvons observer la présence de deux domaines qui correspondent chacun à une phase amorphe du verre démixé. Etant donné que ces micrographes ont été réalisés en mode électrons rétrodiffusés, on peut associer :

- la phase sombre à un verre enrichi en bore et en sodium par rapport au verre parent.
- la phase claire à un verre enrichi en silicium, et donc appauvri en B_2O_3 et Na_2O .

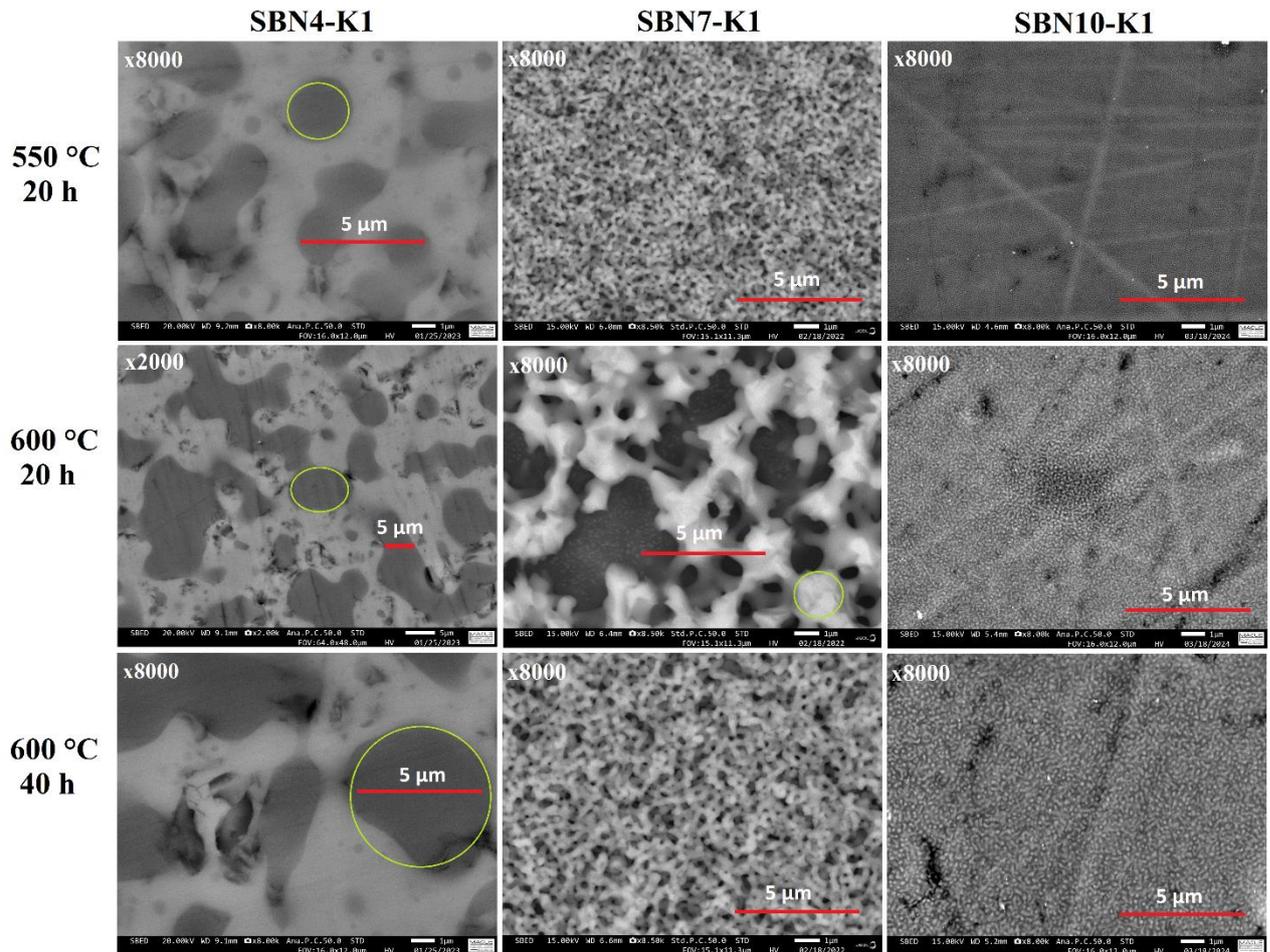


Figure 77 - Images MEB des différents verres recuits SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1, les cercles verts indiquent quel domaine a été utilisé pour définir la taille moyenne des phases. Le grossissement (x 8000) est le même pour tous les échantillons, sauf pour le verre SBN4-K1 recuit à 600 °C pendant 20h (x2000).

Les 3 compositions de verres présentent des morphologies de séparation de phase différentes et plutôt complexe. Ainsi, pour proposer une comparaison des tailles moyennes des phases entre les échantillons, nous avons pris à chaque fois le diamètre des domaines circulaires qui nous semblaient de taille moyenne. Un exemple est donné avec les cercles verts sur la Figure 77 quand le grossissement le permet. Ce critère est très grossier, mais est suffisant pour faire une analyse comparative.

La taille caractéristique de la microstructure des verres SBN4-K1 est plus grande que celle des verres SBN7-K1 et SBN10-K1. Pour le recuit à 600 °C pendant 20 h par exemple, on passe d'une taille moyenne des phases de 10 μm pour le verre SBN4-K1, 2 μm pour SBN7-K1, et enfin seulement 0,1 μm pour SBN10-K1. Il est alors cohérent que les verres SBN4-K1 soient les plus opaques à l'œil nu (Tableau 17). On notera également que pour les verres SBN4-K1, la phase sombre (B-Na) semble relativement isolée dans la phase claire (Si), qui est quand a-t-elle percolante, tandis que la microstructure des verres SBN7-K1 et SBN10-K1 paraît interconnectée, c'est-à-dire que les deux phases sont continues.

Concernant l'effet du traitement thermique sur la séparation de phase, une température plus élevée pour un même temps de recuit semble être en faveur d'une morphologie avec des phases de plus grandes tailles. Par exemple, la taille moyenne des phases du verre SBN4-K1 passe de 2 μm à 10 μm quand la température de recuit augmente de 550 °C à 600 °C. Cette tendance est vérifiée dans la littérature sur différents systèmes, et peut s'expliquer par l'accélération de la cinétique de séparation de phase ; l'étape de mûrissement, où la taille des phases augmente, est atteinte plus rapidement quand la température augmente [35,48,57,156].

A température constante, la taille caractéristique de la microstructure du verre SBN10-K1 augmente avec le temps. La Figure 78 présente les images MEB des échantillons SBN10-K1 recuits à 600 °C avec un grossissement plus grand (x27000). La taille moyenne des phases augmente de 0,12 µm à 0,25 µm en doublant la durée du palier, ce qui indique un murissement de la microstructure.

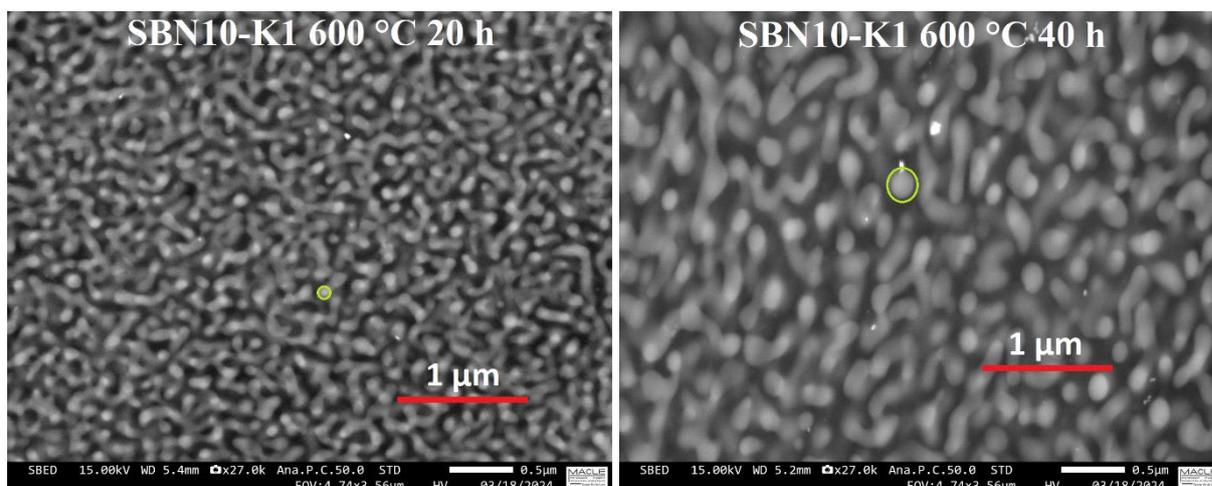


Figure 78 - Images MEB des verres SBN10-K1 recuits à 600 °C pendant 20h (gauche) et 40 h (droite) avec un grossissement plus grand (x27000). Les cercles verts indiquent quel domaine a été utilisé pour définir la taille moyenne des phases.

En revanche, la microstructure des verres SBN4-K1 et SBN7-K1 semble s'affiner avec le temps. Toujours pour le verre SBN4-K1, la taille des phases diminue de moitié et atteint 5 µm lorsque le palier à 600 °C est maintenu 40 h (Figure 77). Tomioka *et al.* ont observé ce comportement par MEB sur un verre silicaté ($\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$) pour certaines températures de traitement thermique, bien que les échelles de temps de recuits soient différentes (jusqu'à 2 h de traitement) [157]. Cependant les auteurs n'ont pas avancé d'hypothèse sur l'origine de ce comportement.

Enfin, nous avons été en mesure de quantifier, par microsonde, la composition chimique des phases présentes dans les verres SBN4-K1 recuits. Pour rappel, le sodium a tendance à migrer sous le faisceau d'électrons, ce qui modifie localement sa concentration dans le volume sondé lors de l'analyse. Expérimentalement, nous avons pu limiter ce phénomène en travaillant avec une faible tension d'accélération (5 kV) et un faisceau défocalisé de 2 µm. Compte tenu des tailles de microstructure que nous avons observé (Figure 77), nous avons pu seulement effectuer des mesures sur les verres SBN4-K1 ; la taille caractéristique est trop petite pour les autres échantillons. Les Figure 79a à 79d montrent un exemple de cartographie en contraste chimique réalisée sur un échantillon recuit à 600 °C pendant 20 h, et le Tableau 18 résume la composition chimique des phases (obtenue à partir de mesures ponctuelles) pour chaque verre SBN4-K1.

SBN4-K1 - 600°C - 20h

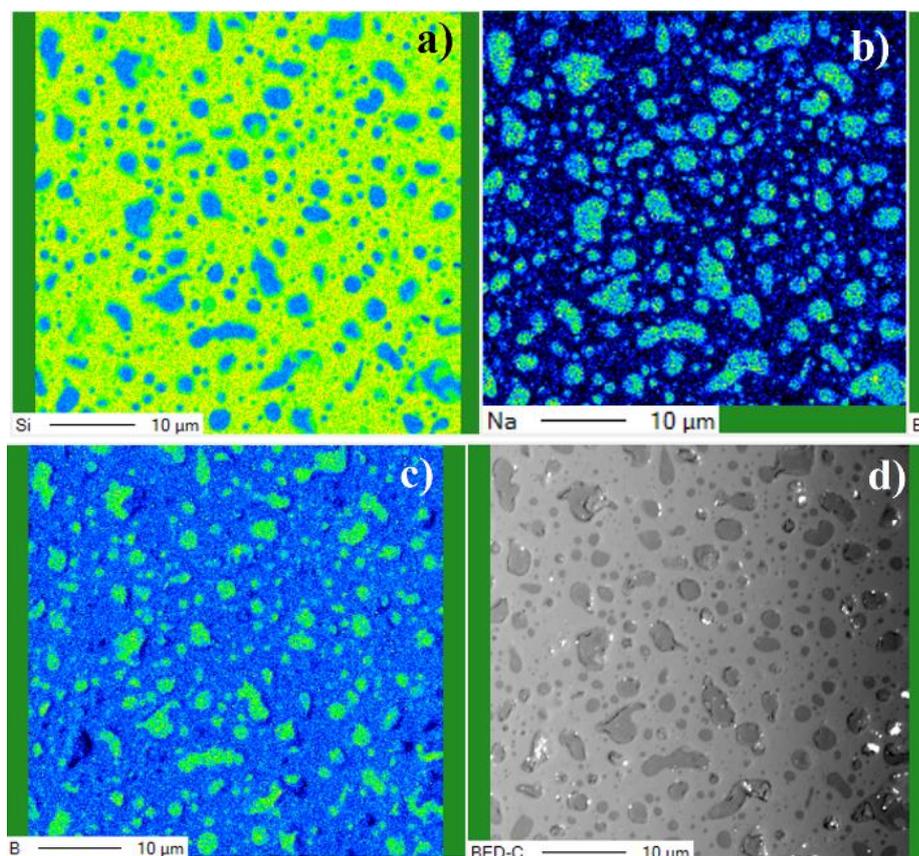


Figure 79 - Cartographie en contraste chimique a) du silicium, b) du sodium et c) du bore pour le verre SBN4-K1 recuit à 600 °C pendant 20 h. d) Image microsonde de la surface analysée.

Tableau 18 - Composition chimique des phases des verres SBN4-K1 recuits.

Composition (%mol)	Nominale	550 °C 20 h		600 °C 20 h		600 °C 40 h	
		claire	sombre	claire	sombre	claire	sombre
SiO ₂	48	66,5	28,7	60,4	27,8	63,2	27,1
B ₂ O ₃	48	33,0	65,8	38,7	65,6	36,1	66,2
Na ₂ O	4	0,5	5,5	0,9	6,6	0,7	6,7

La cartographie élémentaire confirme ce que nous avons constaté sur les images MEB, et met en évidence une morphologie de séparation de phase où une phase isolée riche en sodium et en bore (respectivement Figure 79b et 79c) est dispersée dans une matrice continue enrichie en silicium (Figure 79a). De plus, les analyses ponctuelles (Tableau 18) nous montrent que la quasi-totalité du sodium se retrouve dans la phase isolée. On peut dès lors imaginer que les chemins de conduction des porteurs de charge (Na⁺) passeront par cette phase isolée, plus conductrice. Cette information nous aidera par la suite à choisir un circuit équivalent pertinent pour modéliser les propriétés électriques de ces verres.

3.2. Conductivité en fonction du traitement thermique

La conductivité directe σ_{dc} des différents échantillons a été tracée en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius sur les Figure 80a, 80b et 80c. Les mesures ont été collectées en montée de température à la vitesse de 2 °C/min jusqu'à une température $T = T_{g,DSC} - 50 \text{ °C}$, afin de ne pas altérer la structure des verres. Néanmoins, du fait de leur caractère très résistif, nous avons dû monter à des températures supérieures à $T = T_g + 50 \text{ °C}$ afin de pouvoir mesurer la conductivité des verres SBN4-K1.

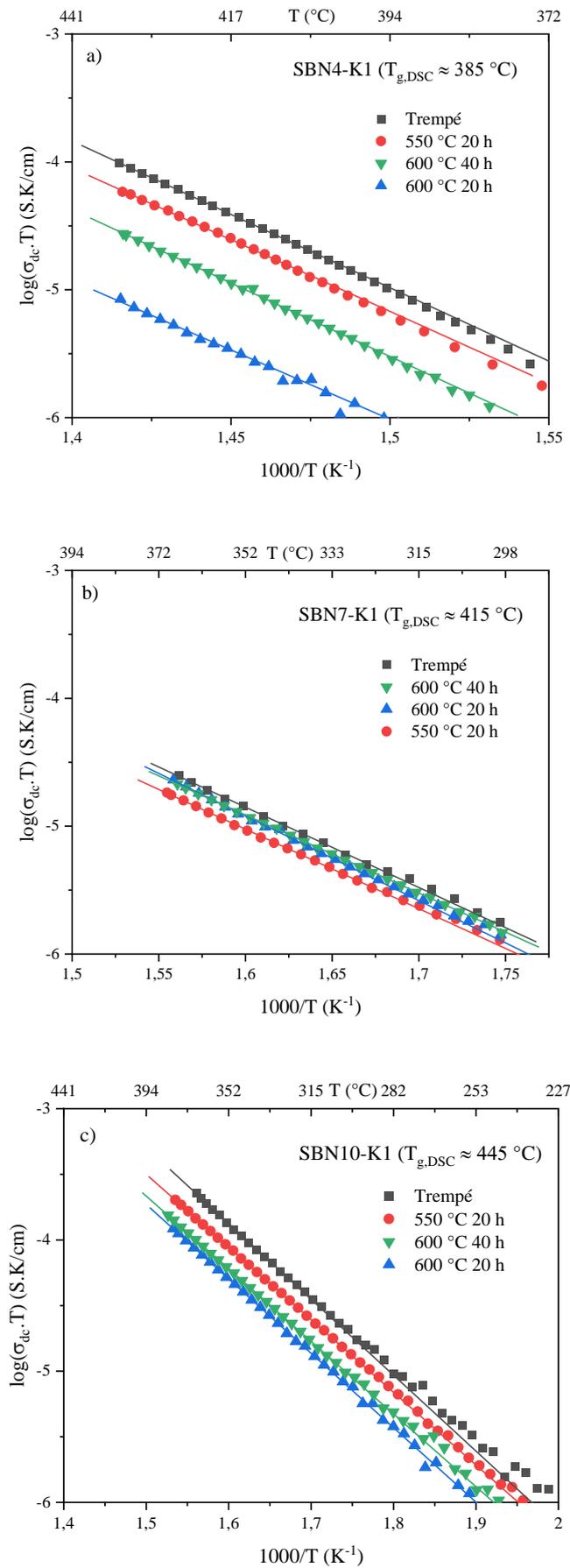


Figure 80 - Conductivité en fonction de la température des échantillons a) SBN4-K1, b) SBN7-K1 et c) SBN10-K1. Les points représentent les données expérimentales. Les droites représentent les lois d'Arrhenius utilisées pour simuler la conductivité.

L'effet du recuit sur la conductivité directe se traduit par une diminution générale de sa valeur sur tout l'intervalle de température. En effet, le verre trempé est systématiquement plus conducteur que les verres ayant subis un traitement thermique. Par ailleurs, la composition SBN4-K1 est celle dont les verres présentent la variation la plus importante de la conductivité pour les différents traitements thermiques. Parmi les verres traités thermiquement pour les compositions SBN4-K1 et SBN10-K1, le verre recuit à 550 °C pendant 20 h est le plus conducteur, suivi de l'échantillon recuit à 600 °C pendant 40 h, puis à 600 °C pendant 20 h. Cette tendance est différente pour la composition SBN7-K1, où les verres traités thermiquement à 600 °C sont tous les deux plus conducteurs que celui traité à 550 °C.

Nous avons modélisé les courbes de conductivité des différents échantillons par une loi d'Arrhenius afin d'en extraire l'énergie d'activation E_a (Tableau 19). Les valeurs de E_a diminuent à mesure que la quantité initiale de Na_2O augmente, et elles semblent très peu varier avec le traitement thermique.

Tableau 19 - Paramètres des lois d'Arrhénius ajustées sur la courbe de conductivité des verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1.

Composition		Non traité	550 °C 20 h	600 °C 20 h	600 °C 40 h
SBN4-K1	Log(A) (S.K/cm)	12,0	11,7	10,3	11,7
	E_a (eV)	2,25	2,22	2,15	2,28
SBN7-K1	Log(A) (S.K/cm)	5,2	4,9	5,7	4,9
	E_a (eV)	1,25	1,23	1,31	1,21
SBN10-K1	Log(A) (S.K/cm)	5,4	4,8	4,8	4,6
	E_a (eV)	1,15	1,10	1,12	1,10

Tomozawa *et al.* [158] ont étudié la conductivité électrique d'une composition de verre borosilicatée (70,0 SiO_2 – 28,0 B_2O_3 – 1,1 Al_2O_3 – 0,5 K_2O – 1,2 Li_2O en %mol) présentant une séparation de phase binodale où des nodules riches en alcalins sont dispersés dans une matrice silicatée. Dans leur étude, ils ont comparé la conductivité électrique en fonction de la température d'échantillons traités thermiquement à 600 °C pendant différentes durées, et comme nous, ils ont observé une diminution globale de σ_{dc} avec l'augmentation du temps de recuit. Ils ont justifié ce comportement sur la base d'un appauvrissement progressif de la matrice en alcalins.

Nos échantillons SBN4-K1 présentent une morphologie similaire à celle de l'échantillon étudié par les auteurs cités ci-dessus [158]. Une interprétation similaire pourrait justifier l'origine des variations de conductivité entre le verre trempé et les verres recuits, mais ne permet pas d'expliquer les différences trouvées entre les différents verres recuits. Comme nous l'avons vu avec l'analyse chimique par microsonde, lors d'un traitement thermique à 600 °C, la teneur en sodium des deux phases n'évolue presque pas entre 20 h et 40 h de recuit (Tableau 18). En revanche, la taille des hétérogénéités est plus petite pour un recuit plus long. Ainsi, dans notre cas, les variations de conductivité observées entre les verres SBN4-K1 démixés dépendent surtout des changements de la taille des phases obtenues à l'issue des différents traitements thermiques ; la conductivité diminue à mesure que la taille des hétérogénéités (nodules riches en sodium) augmente.

Un raisonnement similaire ne fonctionne pas pour nos échantillons présentant une morphologie de type spinodale. La conductivité σ_{dc} des verres SBN7-K1 traités thermiquement à 600 °C est identique sur l'intervalle de température considéré, alors que la microstructure (Figure 77) du verre traité pendant 20 h est bien plus grossière (2 μm) que celle de l'échantillon traité pendant 40 h (0,3 μm). De même, le verre SBN10-K1 recuit à 600 °C pendant 20 h est le moins conducteur des trois échantillons démixés, alors que la microstructure de celui recuit pendant 40 h est la plus grossière. Dans ce cas, la composition des phases doit également influencer la conductivité globale des verres SBN7-K1 et SBN10-K1.

3.3. Etude fréquentielle

Une étude en fréquence des propriétés électriques d'un système hétérogène, lorsqu'elle est possible, peut aider à discriminer les contributions individuelles de chaque phase à l'impédance totale de l'échantillon [70,71,159]. Pour obtenir plus de points avec un temps d'intégration plus long, nous avons réalisé des mesures d'impédance en isotherme à différentes températures sur nos verres, au lieu de les mesurer en rampe de température. Des diagrammes de Nyquist, opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-X$) en fonction de sa partie réelle (R), sont présentés sur les Figure 81a, 81b et 81c. Pour mieux comparer la forme des arcs de cercle entre les différents verres, les valeurs d'impédance ont été normalisés par la valeur de la résistance statique R_{dc} pour chaque échantillon.

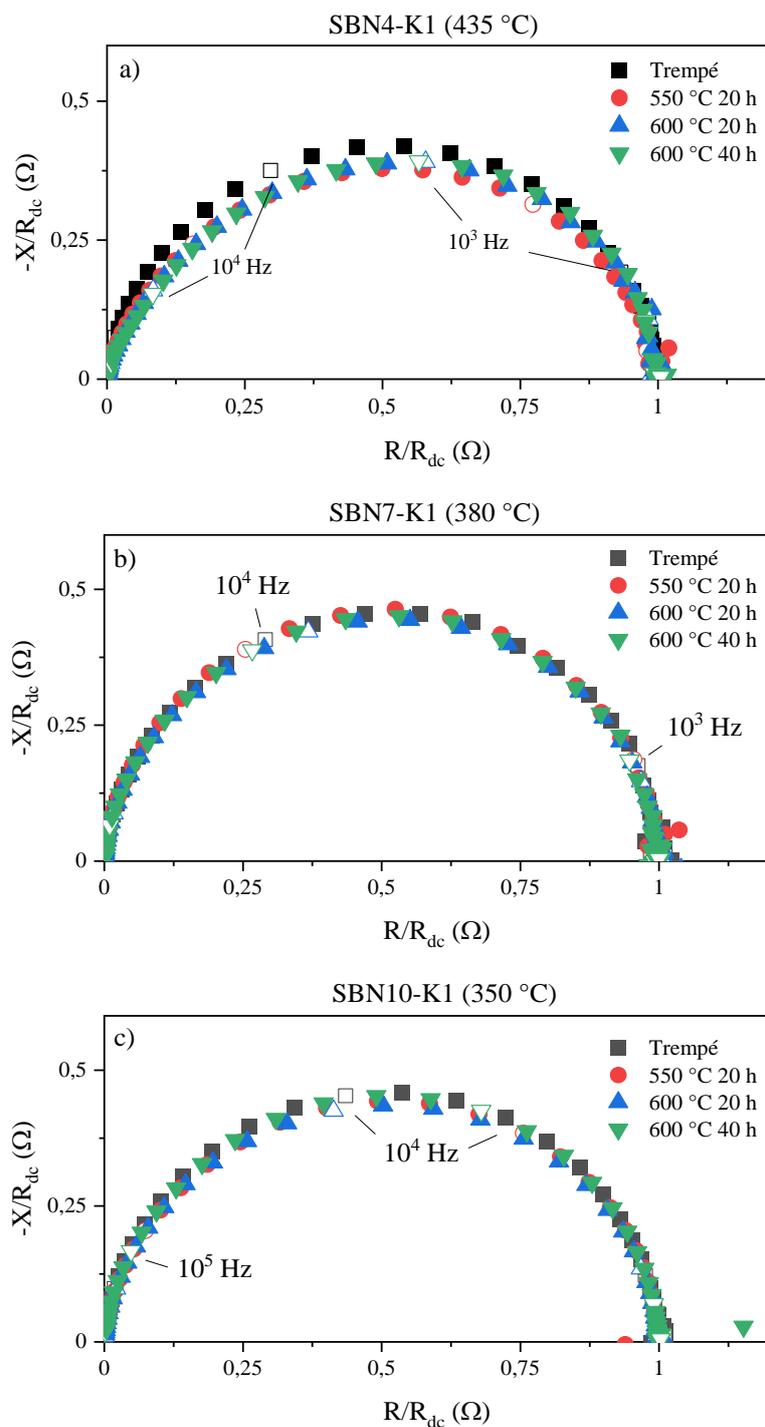


Figure 81 - Diagrammes de Nyquist des échantillons a) SBN4-K1 à 435 °C, b) SBN7-K1 à 380 °C et c) SBN10-K1 à 350 °C. Les symboles vides représentent les mesures d'impédance obtenues à une décade. Les valeurs ont été normalisées par R_{dc} pour chaque échantillon.

La réponse électrique des échantillons trempés SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1 est typique de celle d'un verre homogène, c'est-à-dire que l'on discerne un unique arc de cercle déprimé (le centre du cercle est situé sous l'axe des abscisses). Cet arc de cercle représente la partie dispersive de la conductivité à haute fréquence, et est déprimé du fait du caractère non idéal de la relaxation des porteurs de charge [87,92]. La température est suffisamment faible pour que la totalité de l'arc de cercle soit accessible dans la gamme de mesure de notre appareil.

L'effet du traitement thermique sur la réponse en fréquence des verres SBN7-K1 et SBN10-K1 (respectivement Figure 81b et 81c) n'est pas visible sur les diagrammes de Nyquist. En effet, la forme de l'arc de cercle ne semble par varier par rapport à celui du verre trempé et reste symétrique, ce qui laisse supposer l'existence d'un seul temps de relaxation moyen des porteurs de charge dans les verres démixés.

En revanche, la réponse électrique des verres SBN4-K1 évolue sensiblement avec le traitement thermique. On note que les arcs de cercle des verres démixés sont plus déprimés que celui du verre trempé, et qu'ils présentent une asymétrie. Ces observations sont en faveur de la présence d'un second mécanisme qui contribue en série à l'impédance totale des échantillons traités thermiquement, et qui se traduit par l'apparition d'un nouvel arc de cercle dans le diagramme de Nyquist présentant un temps de relaxation moyen des porteurs de charge distinct. Pour mieux visualiser cet effet, nous avons tracé la partie imaginaire (M'') du module électrique $M^* = \frac{j\omega\varepsilon_0}{f_{géo}} Z^*$ en fonction de la fréquence pour les verres SBN4-K1 sur la Figure 82. Cette représentation permet de mieux séparer les différentes fréquences de relaxation vers les hautes fréquences tout en réduisant les effets de polarisation des électrodes [94,159].

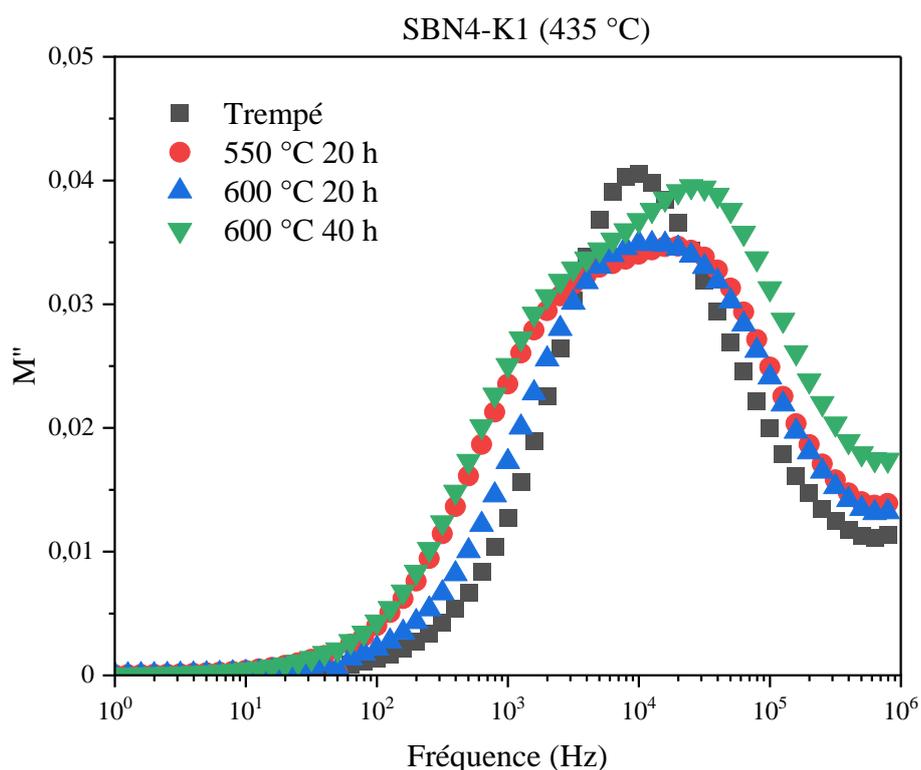


Figure 82 - Partie imaginaire du module électrique M'' en fonction de la fréquence à 435 °C pour les verres SBN4-K1.

La réponse du verre trempé (homogène) sur ce graphe est un pic unique, ce qui traduit l'existence d'une seule fréquence de relaxation moyenne des porteurs de charge, tandis que les échantillons démixés présentent deux pics, et donc deux fréquences distinctes. En revanche, les courbes $M''(f)$ des compositions SBN7-K1 et SBN10-K1 (respectivement Annexe 2 et Annexe 3) n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'un second pic, quel que soit les traitements thermiques subis par les verres.

3.4. Modélisation par circuits équivalents

Nous avons simulé l'impédance de nos verres homogènes par un seul circuit R//CPE dont l'impédance s'écrit selon l'Equation 30 ($Z_{RCPE}^* = \frac{R}{1+RQ(j\omega)^n}$).

La morphologie des verres SBN4-K1 démixés est de type binodale, et présente une dispersion de nodules conducteurs riches en borate de sodium isolés dans une matrice résistive percolante riche en silicium (Figure 77a). Ainsi, les porteurs de charge lors de leur parcours vont alterner entre les nodules qui facilitent leur déplacement, et la matrice résistive qui « enrobe » ces nodules. L'étude en fréquence de ces mêmes échantillons montrent la présence de deux fréquences de relaxation distinctes (Figure 82), probablement associées aux deux phases présentes dans les verres.

Un tel mécanisme peut être modélisé, en termes de circuits équivalents, par deux circuits R//CPE mis en série et dont l'impédance totale $Z_{série}^*$ est donnée par la relation suivante [70,71] :

$$Z_{série}^* = \frac{R_1}{1 + R_1 Q_1 (j\omega)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + R_2 Q_2 (j\omega)^{n_2}} \quad (\text{Equation 45})$$

où la phase 1 représente la phase résistive riche en silicium, et la phase 2 celle riche en borate de sodium, tel que $R_1 > R_2$. Dans cette configuration, la somme des deux résistances R_1 et R_2 donne la résistance statique R_{dc} , cette dernière étant déterminée sur le diagramme de Nyquist comme l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

Pour ce qui est des échantillons SBN7-K1 et SBN10-K1, nous n'avons observé qu'une seule fréquence de relaxation des porteurs de charge peu importe le traitement thermique. La structure de type spinodale observée au MEB sur les échantillons démixés (Figure 77b et 77c) implique que les cations Na^+ sont susceptibles de passer par les deux phases, toutes deux continues, avec une préférence pour la phase la plus conductrice. Ce mécanisme peut être simulé par deux circuits R//CPE mis en parallèle.

Toutefois, en raison de la difficulté d'estimer indépendamment les paramètres des deux phases dans le cas d'un mécanisme de conduction en parallèle, nous avons simulé la réponse électrique des verres SBN7-K1 et SBN10-K1 démixés à l'aide d'un seul circuit R//CPE dont l'impédance totale peut s'écrire :

$$Z_{para}^* = \frac{R_{dc}}{1 + R_{dc} Q_{eq} (j\omega)^n} \quad (\text{Equation 46})$$

avec la résistance statique $R_{dc} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ et la capacité Q_{eq} qui correspond approximativement à la somme des deux capacités Q_1 et Q_2 .

Pour rappel, la fréquence de relaxation f_0 correspondant à un circuit R//CPE se détermine selon la relation $f_0 = \frac{1}{2\pi(RQ)^{\frac{1}{n}}}$, et la capacité idéale C à partir de la relation $C = Q \cdot (2\pi f_0)^{1-n}$. Nous présenterons dans un premier temps les diagrammes de Nyquist ajustés avec les modèles pour les échantillons SBN4-K1 (Figure 83a à 83d), puis dans un second temps, ceux des échantillons SBN7-K1 (Figure 84 à 84d). Les figures concernant l'échantillon SBN10-K1, qui ont un comportement en fréquence similaire aux verres SBN7-K1, sont données dans l'Annexe 4.

Le circuit R//CPE seul modélise très bien l'impédance de l'échantillon SBN4-K1 trempé (Figure 83a). La fréquence de relaxation f_0 est de 5552 Hz, et l'ordre de grandeur de la capacité idéale déterminée par l'ajustement des paramètres du modèle sur la courbe expérimentale ($C = 6,95 \cdot 10^{-12}$ F) est classique d'une réponse du « bulk » (massif) [70,71,159–161].

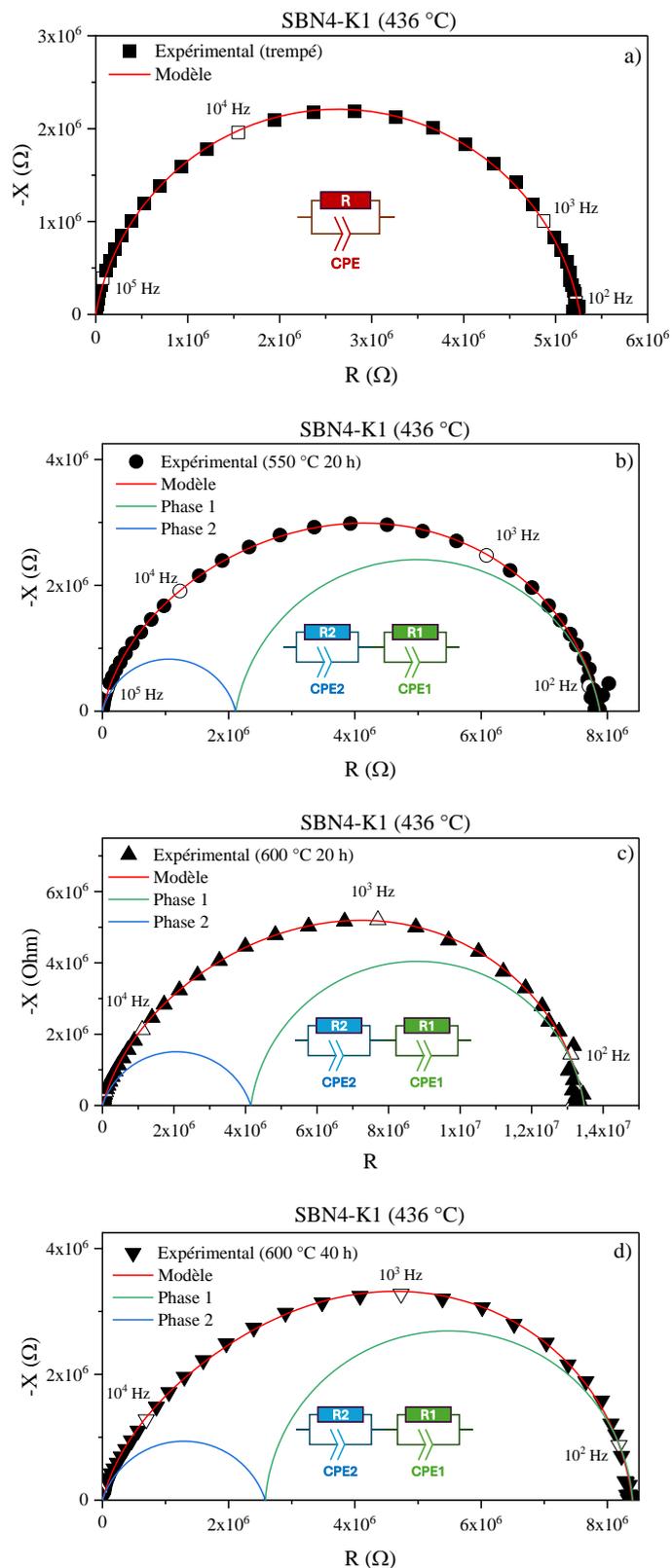


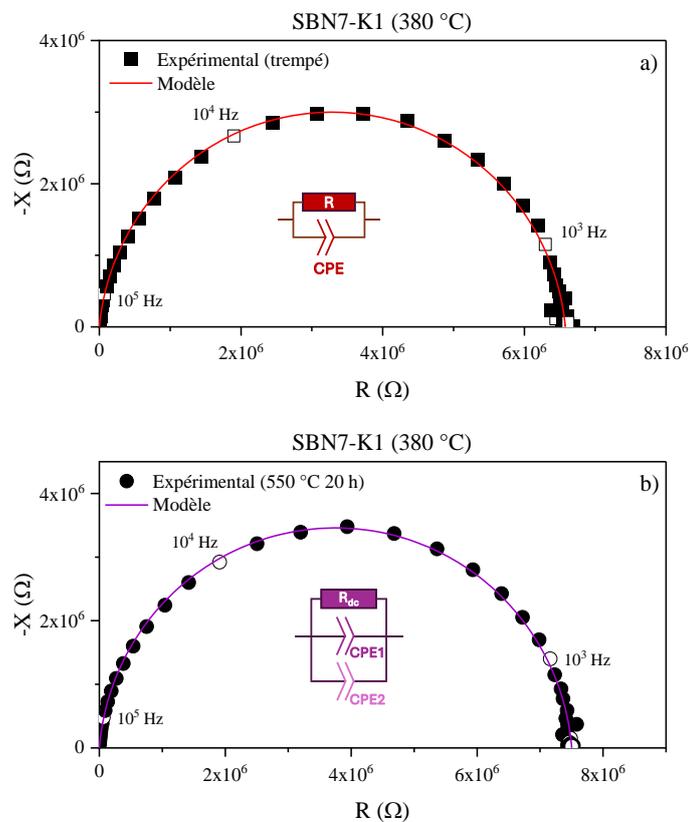
Figure 83 - Diagrammes de Nyquist des échantillons SBN4-K1 a) trempé, b) recuit à 550 °C pendant 20 h, b) à 600 °C pendant 20 h et à 600 °C pendant 40 h, ajustés avec des circuits électriques équivalents. Les symboles vides représentent les mesures d'impédance obtenues à une décade.

Le circuit équivalent utilisé pour simuler la réponse électrique des verres SBN4-K1 démixés (Figure 83b, 83c et 83d) met en évidence la contribution de deux arcs de cercle sur le diagramme de Nyquist. L'arc de cercle à plus basse fréquence (phase 1) correspond à la contribution la plus résistive. Les fréquences de relaxation f_1 et f_2 sont presque du même ordre de grandeur (respectivement 1230 et 4500 Hz en moyenne), ce qui

explique pourquoi les deux arcs de cercle sont relativement confondus. Les valeurs des capacités C_1 et C_2 , variant entre $1,13 \cdot 10^{-11}$ et $3,09 \cdot 10^{-11}$ F, sont plus élevées que celle du verre parent mais restent tout de même classiques d'une réponse du « bulk ».

Lors de l'étude de la séparation de phase *in situ* d'un borosilicate de sodium ($60 \text{ SiO}_2 - 35 \text{ B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Na}_2\text{O}$ en %mol) par spectroscopie d'impédance, Chevaucherie a constaté l'apparition progressive d'un deuxième arc de cercle dans le diagramme de Nyquist lors du chauffage entre 300 et 650 °C [70]. L'auteure a associé cette nouvelle contribution à l'apparition d'un verre moins conducteur, car présentant une fréquence de relaxation plus faible que celle du verre parent. D'après cette étude, la contribution avec la plus basse fréquence de relaxation, et présentant par ailleurs la plus grande résistance, correspond à celle de la matrice riche en silicium dans nos verres SBN4-K1 démixés.

Les diagrammes de Nyquist des échantillons SBN7-K1 sont présentés sur les Figure 84a à 84d avec leur modèle électrique équivalent.



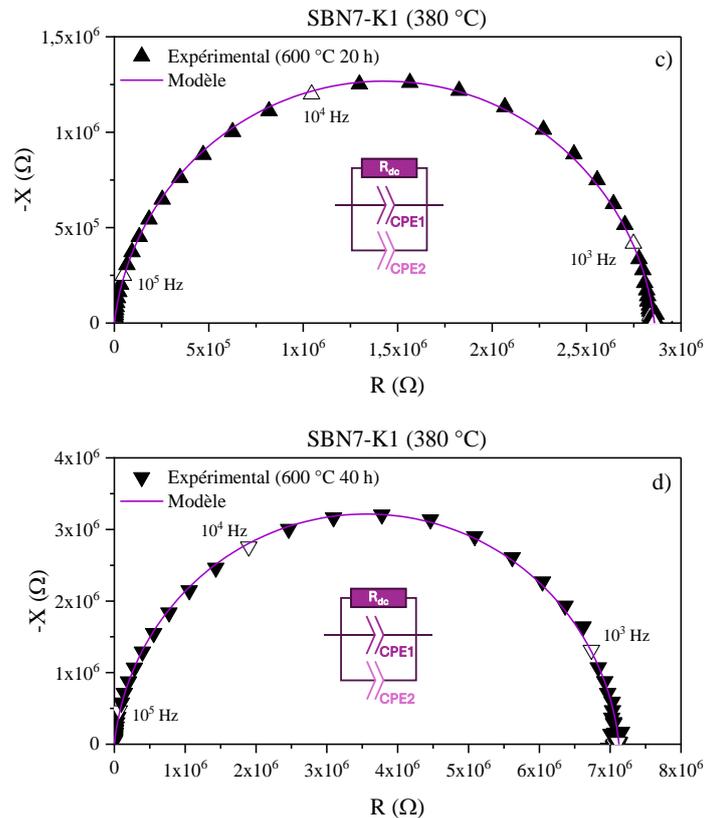


Figure 84 - Diagrammes de Nyquist des échantillons SBN7-K1 a) trempé, b) recuit à 550 °C pendant 20 h, b) à 600 °C pendant 20 h et à 600 °C pendant 40 h, ajustés avec des circuits électriques équivalents. Les symboles vides représentent les mesures d'impédance obtenues à une décade.

La valeur de capacité idéale C des verres trempés SBN7-K1 ($4,09 \cdot 10^{-12}$ F) et SBN10-K1 ($3,07 \cdot 10^{-12}$ F) est systématiquement plus faible que celle des échantillons traités thermiquement, qui peut atteindre jusqu'à $7,75 \cdot 10^{-12}$ F (SBN7-K1) et $1,02 \cdot 10^{-11}$ F (SBN10-K1) respectivement. Les valeurs de fréquence de relaxation semblent indépendantes du traitement thermique pour ces deux compositions. En réalité, l'effet du recuit sur les propriétés électriques en fréquence de ces échantillons est très limité, probablement à cause de la morphologie de type spinodale des verres démixés.

Les mesures d'impédance sur les verres SBN7-K1 et SBN10-K1 ne permettent pas à elles seules de déterminer séparément les paramètres des deux phases. En perspective, il peut être envisageable de réaliser une attaque à l'acide sur ces verres pour retirer la phase la plus soluble (riche en borate de sodium). Puis, une étude par impédancemétrie dans les mêmes conditions de mesure permettrait de déterminer les paramètres de la phase restante (riche en silicium), et donc d'en déduire ses propriétés.

Conclusion du Chapitre 5

La première partie de ce chapitre a concerné l'étude des verres *post mortem* obtenus après la caractérisation des fontes d'oxydes de la série K1 et de la série SBN-Mo. La caractérisation électrique de ces échantillons nous a permis de compléter les courbes de conductivité en fonction de la température des différentes compositions étudiées, ainsi que de déterminer les températures de transitions manquantes ($T_{g1,SI}$). En outre, la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ de la phase cristalline Na_2MoO_4 a pu être détectée sur la courbe $\sigma_{dc}(T)$ des échantillons contenant du molybdène.

Nous avons également étudié les propriétés électriques d'échantillons de la série K1 traités thermiquement à différentes températures, pendant diverses durées, de manière à produire une séparation de phase depuis des verres trempés initialement homogènes. L'analyse MEB de ces échantillons a mis en évidence une morphologie de type binodale pour la composition SBN4-K1, avec des nodules conducteurs enrichies en bore et en sodium isolés dans une matrice percolante résistive riche en silicium. Une analyse chimique élémentaire par microsonde a permis de quantifier la composition des deux phases résultantes. Les verres recuits SBN7-K1 et SBN10-K1 ont quant à eux présenté une morphologie de type spinodale. Nous avons constaté, par rapport à l'échantillon homogène, que la conductivité globale des échantillons démixés est plus basse. En outre, les variations des valeurs de conductivité entre les échantillons d'une même composition sont plus importantes pour les verres SBN4-K1 que pour SBN7-K1 et SBN10-K1.

L'étude fréquentielle des échantillons a montré que la séparation de phase binodale (échantillon SBN4-K1) pouvait être modélisée par la mise en série de deux mécanismes de conduction, l'un lié à la matrice résistive continue et l'autre aux nodules riches en alcalins. La conséquence de ce phénomène est l'apparition d'une nouvelle contribution (deuxième arc de cercle) dans les diagrammes de Nyquist. La contribution la plus résistive (celle de la matrice silicatée) présente une fréquence de relaxation plus basse que celle de la contribution moins résistive (celle due aux nodules boratés). De plus, l'étude de la partie imaginaire du module électrique $M''(f)$ a mis en évidence deux fréquences de relaxation des porteurs de charge. Quant aux verres présentant une morphologie spinodale (échantillons SBN7-K1 et SBN10-K1), l'étude fréquentielle n'a pas permis de discerner les contributions de deux phases, et comme pour les verres homogènes, la réponse électrique a été modélisée à l'aide d'un seul circuit R//CPE.

Chapitre 6 : Influence de la démixtion et de la température sur la structure

Différents auteurs ont proposé de suivre les évolutions structurales de borates ou de borosilicates d'alcalin à plusieurs températures, soit par spectroscopie Raman, soit par spectroscopie RMN [24,115,116,162]. Dans ce chapitre, nous proposons de suivre l'évolution des spectres Raman et RMN ^{11}B statique des verres de borates de sodium et des verres SBN de la série K1 en fonction de la température. Ces résultats préliminaires ont pour objectif d'ouvrir la voie à une étude structurale conjointe par RMN et Raman *in situ* haute température, qui viserait à quantifier les unités et superstructures présentes dans nos verres en fonction de la température, de la composition et de la séparation de phase.

Une brève partie concerne l'influence des traitements thermiques *ex situ* sur l'environnement du bore par RMN MAS dans nos verres SBN de la série K1. Les échantillons sont ceux décrits dans la partie 3 du chapitre 5.

Nous interpréterons ensuite les évolutions structurales, sous l'effet de la température, par Raman et RMN ^{11}B haute température *in situ*, d'abord sur les borates de sodium BN10 et BN35, puis sur les verres SBN de la série K1. Les différents spectres ont été acquis entre 350 et 950 °C par palier de 100 °C, en chauffage puis en refroidissement. Des spectres ont également été acquis à température ambiante, avant et après l'analyse *in situ*.

1. Verres traités thermiquement

La Figure 85 présente le spectre RMN MAS ^{11}B (850 MHz) du verre SBN4-K1 trempé par coulée sur plaque, ainsi que ceux des différents verres traités thermiquement. Pour rappel, nous avons identifié sur le spectre du verre trempé :

- deux sites présents dans l'environnement BO_4^- , l'un avec un déplacement chimique isotrope δ_{iso} de 0,4 ppm associé aux BO_4^- complètement entourés par des silicium (reedmergnerite), et l'autre à 1,4 ppm associé aux BO_4^- entourés par un bore et trois silicium (danburite).
- deux autres sites présents dans l'environnement BO_3 . Le premier à 13,5 ppm est attribué aux trièdres de bore hors anneaux (« non-ring »), et le second à 17,8 ppm aux bores présents en anneaux.

Les spectres des verres recuits sont très similaires à celui du verre trempé, et mettent en évidence les mêmes environnements BO_3 et BO_4^- avec leurs deux sites respectifs. Le rapport $N_4 \left(= \frac{[\text{BO}_4^-]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4^-]} \right)$, estimé en calculant l'aire sous la courbe de chaque massif, ne varie pas malgré les différents traitements thermiques.

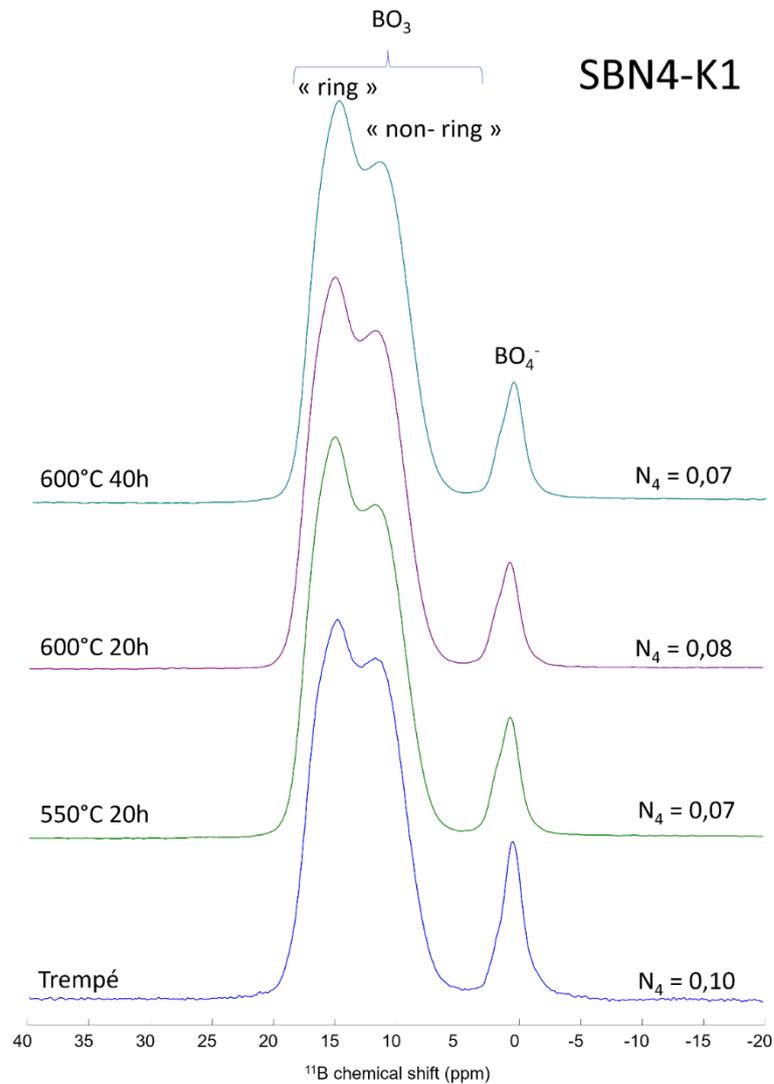


Figure 85 - Spectres RMN MAS ^{11}B à température ambiante des verres SBN4-K1 trempé et traités thermiquement.

Des études ont déjà montré que certains borosilicates dans la zone d'immiscibilité peuvent présenter une séparation de phase même lors de trempes rapides, et se caractérisent à minima par une structure hétérogène [30,43,122]. L'absence de différence notable entre les spectres de nos échantillons indique que les traitements thermiques n'engendrent pas de modifications de l'environnement local du bore. La présence d'une grande quantité d'anneaux boratés dans les verres borosilicatés SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1 sur les spectres Raman des verres trempés (Chapitre 3) est un autre indicateur de cette hétérogénéité [19,122,123].

Nous avons observé la même tendance pour les verres SBN7-K1 et SBN10-K1.

2. Evolution structurale de verres homogènes (borates de sodium)

Nous allons tout d'abord étudier la structure des verres par spectroscopie Raman en température avant de proposer une interprétation des résultats de RMN.

L'intensité des spectres Raman a été corrigée pour permettre une comparaison des spectres acquis à des températures différentes [25]. Comme expliqué dans le Chapitre 2, la population de vibreurs dans un état fondamental ou excité change avec la température, ce qui influence l'intensité des modes observés. Pour obtenir des spectres comparables entre eux, les intensités $I(\nu)$ des spectres Raman pour chaque température ont été corrigées à l'aide de l'équation suivante :

$$I_{\text{corrigée}}(\nu) = I(\nu) \cdot \nu_0^3 \cdot \nu \cdot \left[\left(1 - e^{-\frac{hc \cdot \nu}{k_B \cdot T}} \right) \cdot (\nu_0 - \nu)^{-4} \right] \quad (\text{Equation 47})$$

où ν_0 est le nombre d'onde du laser utilisé et ν le nombre d'onde correspondant à la diffusion Raman.

La ligne de base a été soustraite au signal en la simulant par une fonction « cubic spline » à chaque température pour avoir une intensité nulle dans l'intervalle entre 1600 et 2000 cm^{-1} , et les spectres ont été normalisés par la valeur du mode le plus intense.

2.1. Raman haute température

Les spectres Raman du verre BN10 à différentes températures sont présentés sur la Figure 86, et ceux du verre BN35 sur la Figure 87. L'influence de la température sur la forme générale des spectres est visible à partir de températures supérieures à T_g pour les deux compositions, c'est-à-dire à des températures suffisantes pour que le réseau vitreux soit mobile et puisse se réarranger. Les modes identifiés à la température ambiante restent présents pour la plupart, et sont décalés vers les bas nombres d'onde avec l'effet de la température [27].

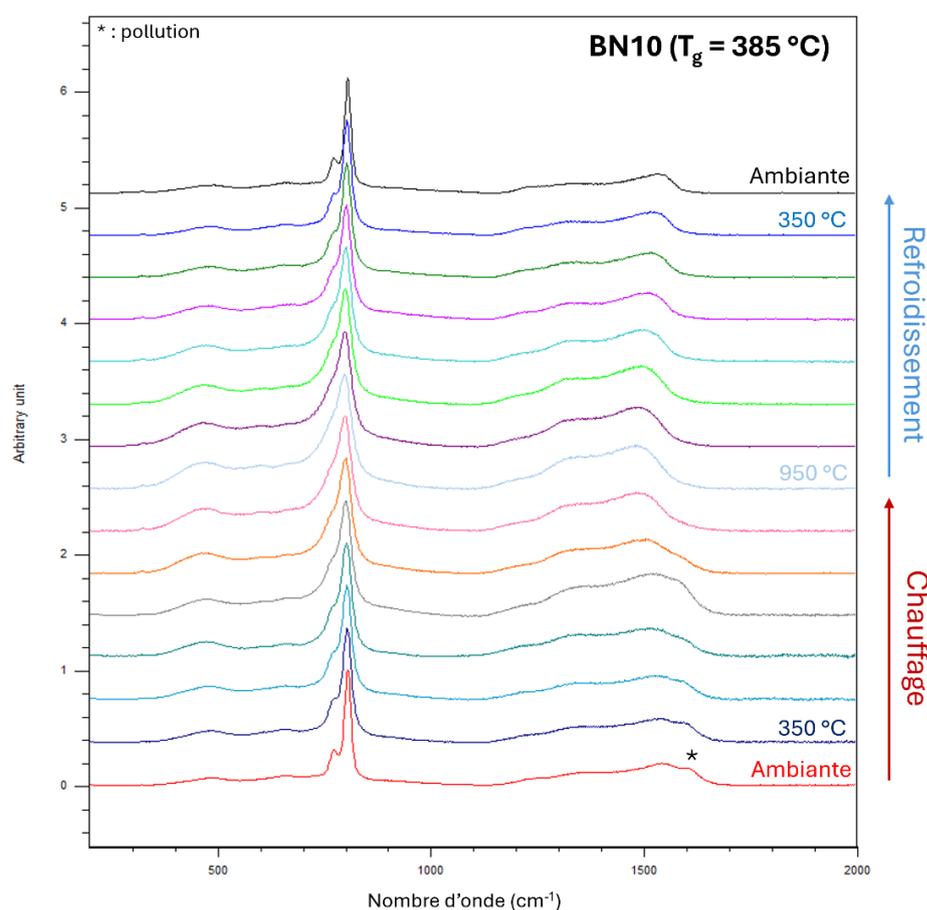


Figure 86 - Spectres Raman en température du verre BN10.

Pour l'échantillon BN10, la bande vers 1540 cm^{-1} se déplace progressivement vers 1490 cm^{-1} . Une bande de faible intensité apparaît vers 600 cm^{-1} ; elle peut être liée à la présence de métaborates en anneaux ou à celle d'unités BO_4^- « loose ». Dans le premier cas, cette bande s'accompagne d'un mode d'étirement des unités $\text{B}-\text{O}^-$ qui doit apparaître vers 1480 cm^{-1} , mais qui ne semble pas distinguable ici. Le mode à 600 cm^{-1} disparaît ensuite au refroidissement aux mêmes températures.

Pour l'échantillon BN35 (Figure 87), les modes de vibration liés aux unités possédant des NBO étaient déjà présents et gagnent en intensité à mesure que la température augmente. On notera la présence simultanée de deux pics intenses à 850 et 1700 cm^{-1} , qui ne correspondent à aucune vibration du réseau boraté à notre connaissance. Le verre est apparu noirci après la caractérisation, il est très probable que ces modes soient liés à une contamination de notre échantillon.

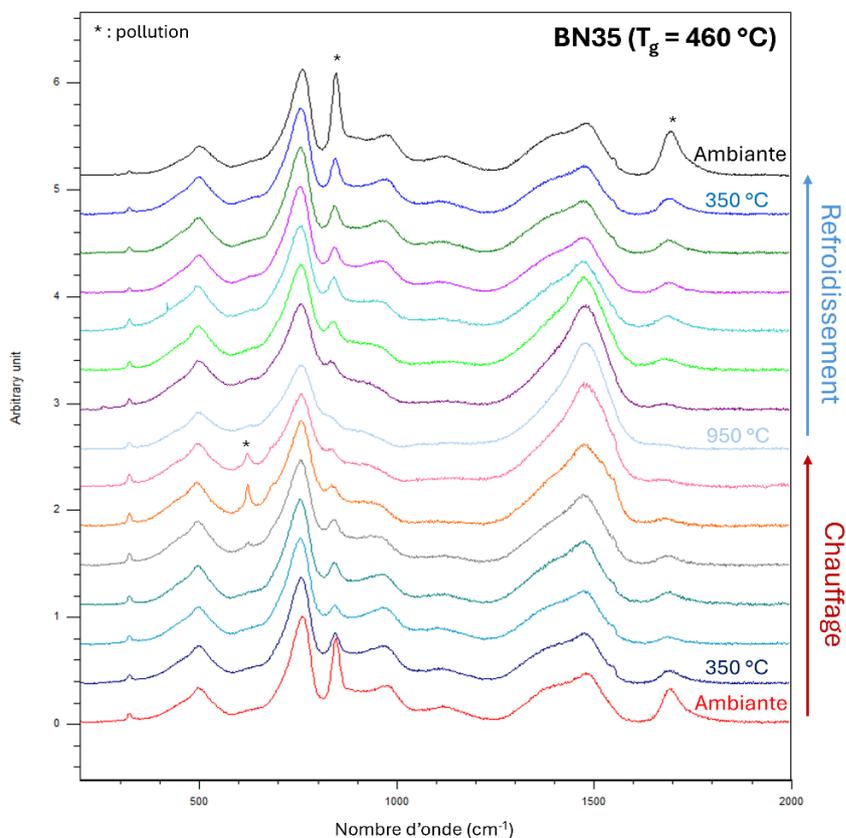


Figure 87 - Spectres Raman en température du verre BN35.

L'intensité des pics des anneaux boratés dans l'intervalle entre 760 et 806 cm^{-1} diminue avec la température tandis que celle des modes entre 1200 et 1600 cm^{-1} augmente. Cette évolution est bien plus marquée pour l'échantillon BN35 que pour BN10 ; la bande de vibration à 1480 cm^{-1} devient la plus intense du spectre à une température voisine de 750 °C. L'augmentation de la température va avoir majoritairement deux effets sur le réseau vitreux :

- une destruction des superstructures boratées en faveur d'unités plus simples [113,163]. Cette tendance donne lieu à une diminution de l'intensité des pics dans la région entre 760 et 806 cm^{-1} .
- une conversion partielle des BO_4^- compensés par un sodium en unités $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ avec création de NBO, au sein d'une dynamique d'échanges dans le réseau [26,27]. Cela se traduit par une apparition/intensification des modes de vibrations liés aux unités métaborates (630 et 730 cm^{-1}) et aux étirements de liaisons B – O⁻ (1480 cm^{-1}).

Ces deux évolutions sont plus importantes lorsque la teneur en oxyde de sodium est plus élevée [115,164]. En étudiant la structure de différents borates de sodium en température par spectroscopie Raman, Osipov et Osipova ont suggéré que les modifications du réseau vitreux à moyenne distance étaient limitées à la destruction des anneaux boroxols dans les verres BN pauvres en sodium (< 15 %mol Na_2O) [165]. Ainsi, les unités BO_4^- restent stables et majoritairement en anneaux, limitant leur conversion en $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, et à fortiori la création de NBO.

Enfin, les spectres Raman obtenus à température ambiante avant et après caractérisation sont quasiment identiques pour nos deux échantillons. Cela laisse supposer que ces verres restent stables dans tout l'intervalle de température.

2.2. RMN ^{11}B haute température

Les spectres RMN ^{11}B des verres BN10 et BN35 acquis en statique à différentes températures sont présentés sur les Figure 88 et Figure 89 respectivement. En statique, le solide montre généralement un signal avec une forme de raie large et non résolue du fait des interactions anisotropes. Ces interactions peuvent être moyennées par le mouvement lorsque la température est suffisamment haute, de telle sorte que les raies s'affinent drastiquement. Pour nos deux échantillons, une forme de raie plus fine est observée à partir de 550 °C, c'est-à-dire au-delà de leur température de transition vitreuse respective.

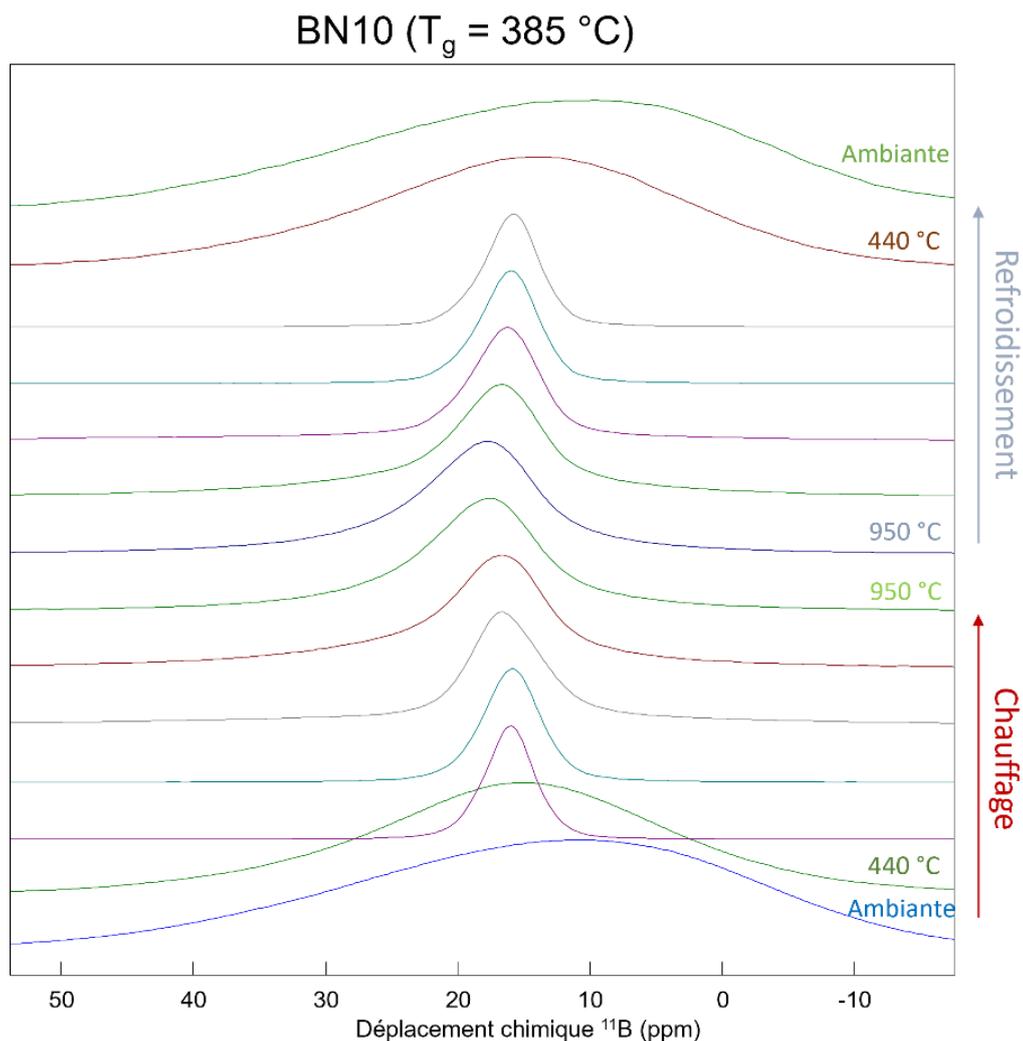


Figure 88 - Spectres RMN ^{11}B statiques du verre BN10. Les mesures en température (au-delà de l'ambiante) sont effectuées tous les 100 °C.

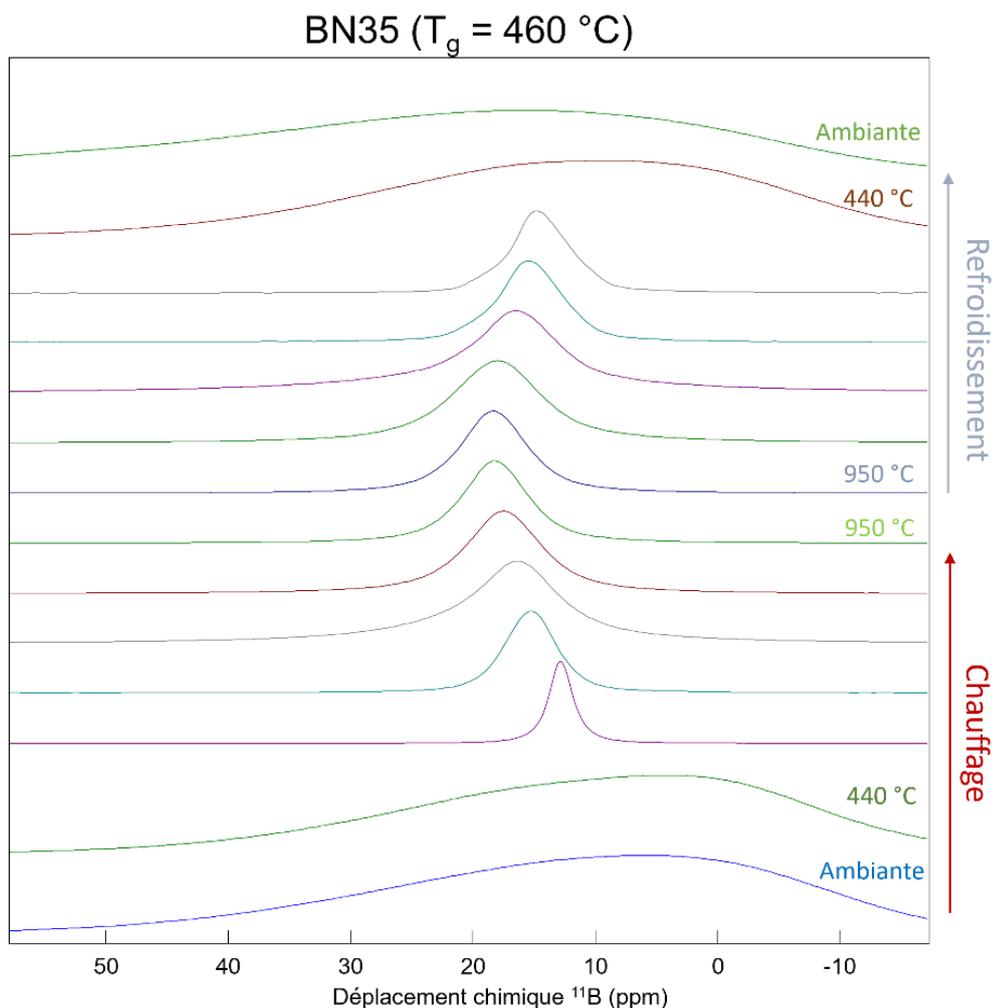


Figure 89 - Spectres RMN ^{11}B statiques du verre BN35. Les mesures en température (au-delà de l'ambiante) sont effectuées tous les $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans les deux cas, on observe un shift global du signal vers les hauts déplacements chimiques au chauffage, ainsi qu'un élargissement progressif. L'évolution est inverse au refroidissement. Cette tendance est plus marquée sur l'échantillon riche en sodium (BN35). Tous les spectres ont été simulés par des gaussiennes dont nous avons extrait le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur. Les Figure 90a (BN10) et 90b (BN35) montrent l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température.

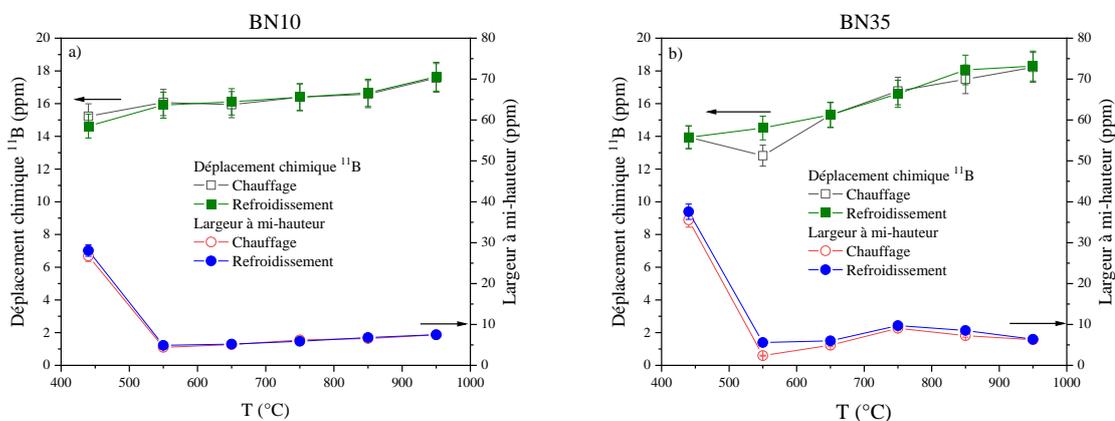


Figure 90 – Déplacement chimique ^{11}B et largeur à mi-hauteur des spectres simulés à différentes températures pour les échantillons a) BN10 et b) BN35.

On observe que les variations de déplacement chimique ainsi que de largeur à mi-hauteur des raies sont réversibles entre le chauffage et le refroidissement des échantillons. Même si l'environnement du bore évolue sous l'effet de la température, cette évolution est réversible dans nos conditions d'analyse (refroidissement lent). De même, les spectres RMN MAS ^{11}B à température ambiante obtenus avant et après les mesures *in situ* sont quasiment identiques (Figure 91). Un signal entre 25 et 30 ppm apparaît sur l'échantillon après traitement, mais provient d'une réaction entre le verre et le creuset en nitrure d'aluminium pour former du BN. Cela n'a donc aucune incidence sur la structure du verre.

Le caractère réversible de l'environnement du bore, concordant avec les résultats de spectroscopie Raman, montre que la structure des échantillons BN10 et BN35 est stable avant et après le traitement thermique.

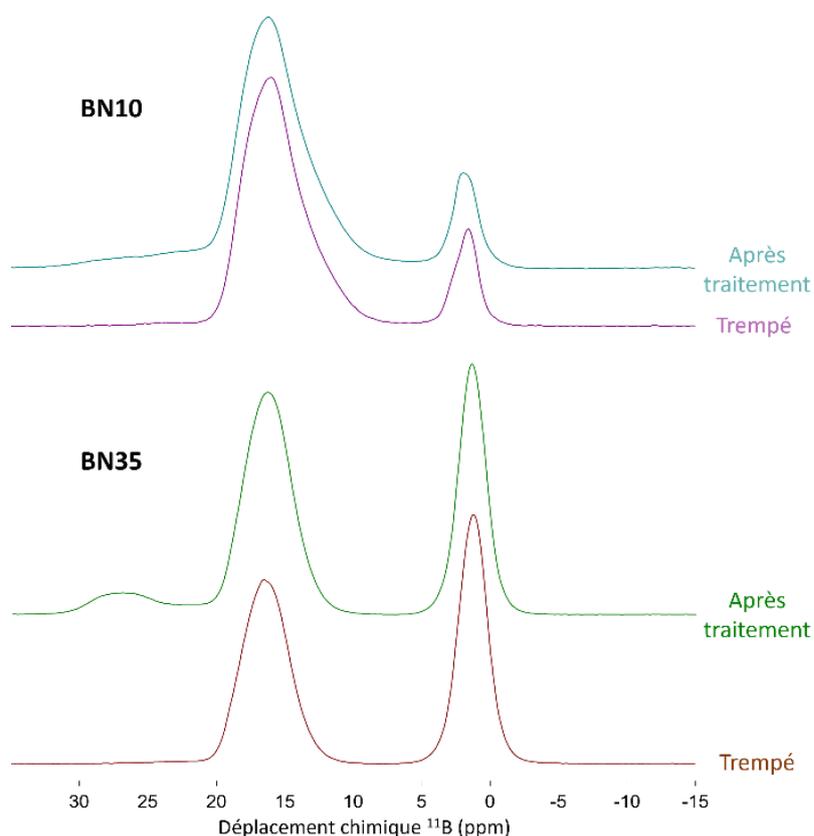


Figure 91 - Spectres RMN MAS ^{11}B à la température ambiante des verres BN10 et BN35, avant et après traitement *in situ*.

Dans nos conditions d'observation, le signal mesuré est un signal moyen (Figure 90). Son déplacement chimique est une moyenne pondérée des déplacements chimiques de toutes les espèces présentes à la température considérée, dont les espèces BO_3 et BO_4^- que nous avons identifié à l'ambiante dans le Chapitre 3. Le décalage progressif de la raie, de 15,0 vers 17,6 ppm pour l'échantillon BN10 et de 13,9 vers 18,3 ppm pour BN35, c'est-à-dire vers le déplacement chimique associé à l'environnement BO_3 , indique que la formation de ces unités est privilégiée lors du chauffage. Ce shift est plus important pour l'échantillon BN35 qui présente un taux de conversion $\text{B}\text{O}_4^- \rightarrow \text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ plus élevé que l'échantillon BN10, pauvre en sodium [115,164].

Une tendance similaire a été observée par différents auteurs. En étudiant l'environnement ^{11}B d'un borate de sodium à 30%mol de Na_2O en température entre 1020 et 1520 °C, Sen a suggéré que le déplacement chimique dans la fonte correspondait à la moyenne des déplacements chimiques δ_{iso} du BO_3 et du BO_4^- pondérés par leur quantité relative [24]. La conversion des BO_4^- en $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ avec l'augmentation de température entraîne un décalage progressif du déplacement chimique moyen vers $\delta_{iso}(\text{BO}_3)$, qui vaut entre 14 et 18 ppm (contre 0 à 2 ppm pour le(s) site(s) BO_4^-), jusqu'à une conversion complète de tous les

BO_4^- . L'auteur a calculé le rapport N_4 de l'échantillon en comparant le déplacement chimique moyen obtenu à température ambiante par RMN MAS à celui observé par RMN statique en température. Bessada et Anghel ont déterminé de façon analogue les valeurs N_4 d'une fonte $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (33 %mol de Na_2O) à différentes températures [162].

Ces estimations sont correctes si l'on ne considère qu'une seule entité BO_4^- et une seule BO_3 . Toutefois, notre étude Raman *in situ* a montré qu'il existait plusieurs unités qui apparaissent et disparaissent au fur et à mesure du traitement thermique. Il est donc très difficile de connaître la nature des unités présentes à chaque température et leur déplacement chimique théorique n'est pas forcément connu. L'analyse quantitative des spectres RMN *in situ* nécessiterait plus de connaissance. C'est sans doute une perspective importante à ce travail de thèse.

3. Evolution structurale des verres SBN de la série K1

La section qui suit concerne l'étude structurale des verres SBN de la série K1, où nous présenterons tout d'abord les résultats du verre homogène SBN25-K1 suivi de celui d'un verre susceptible de démixer (SBN7-K1).

3.1. Verre homogène (SBN25-K1)

Les spectres Raman en température de l'échantillon SBN25-K1 sont présentés sur la Figure 92. A partir de 550 °C ($T_g = 525\text{ °C}$), l'intensité des modes de respiration des anneaux boratés (760 et 770 cm^{-1}) diminue à mesure que la température augmente, contrairement à l'intensité du mode d'étirement des liaisons B – O qui augmente fortement (1480 cm^{-1}). On remarque également que l'intensité des modes d'étirement des tétraèdres de silicium Q^3 (1050 cm^{-1}) augmente à mesure que la température augmente, contrairement à l'intensité du mode relatif aux Q^4 (1150 cm^{-1}). Ce dernier semble totalement disparaître du spectre à partir de 850 °C .

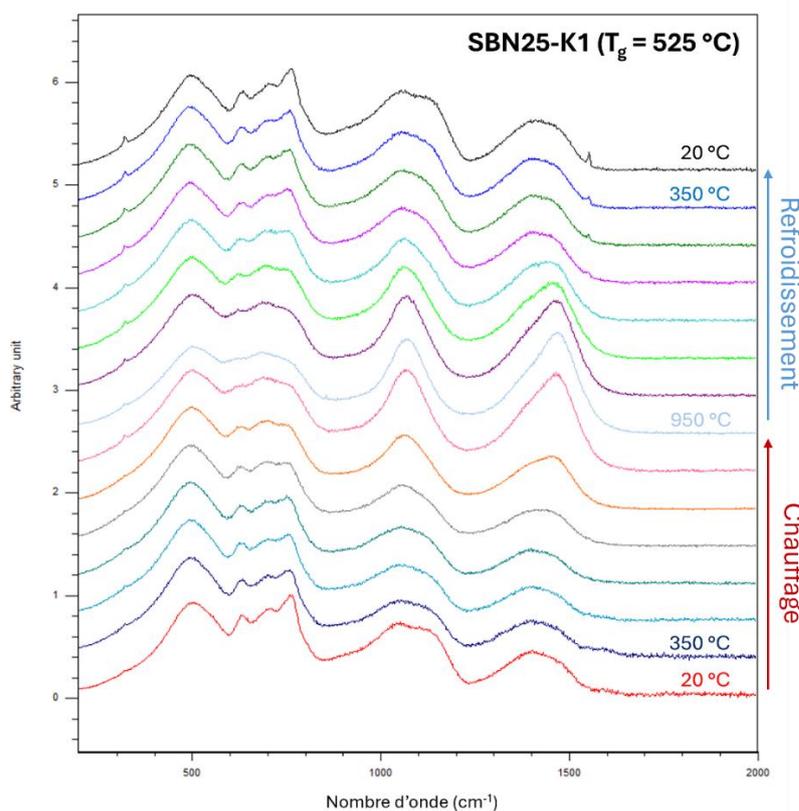


Figure 92 - Spectres Raman en température du verre SBN25-K1. Les spectres en température ont été acquis par pas de 100 °C .

Ainsi, la création de NBO avec l'effet de la température se produit aussi bien au niveau du bore que du silicium pour cette composition. Enfin, les spectres Raman obtenus à la température ambiante, avant et après les mesures en température, sont presque identiques, et suggèrent que la structure n'a pas été altérée.

Les spectres RMN haute température du même échantillon (Figure 93) présentent une forme de raie large et non résolue qui commence à s'affiner entre 550 et 650 °C. De manière analogue aux verres BN, on observe un décalage vers les hauts déplacements chimiques lorsque la température augmente, tendance liée à la dépolymérisation progressive des unités boratées ($B\text{O}_4^- \rightarrow B\text{O}_2\text{O}^-$).

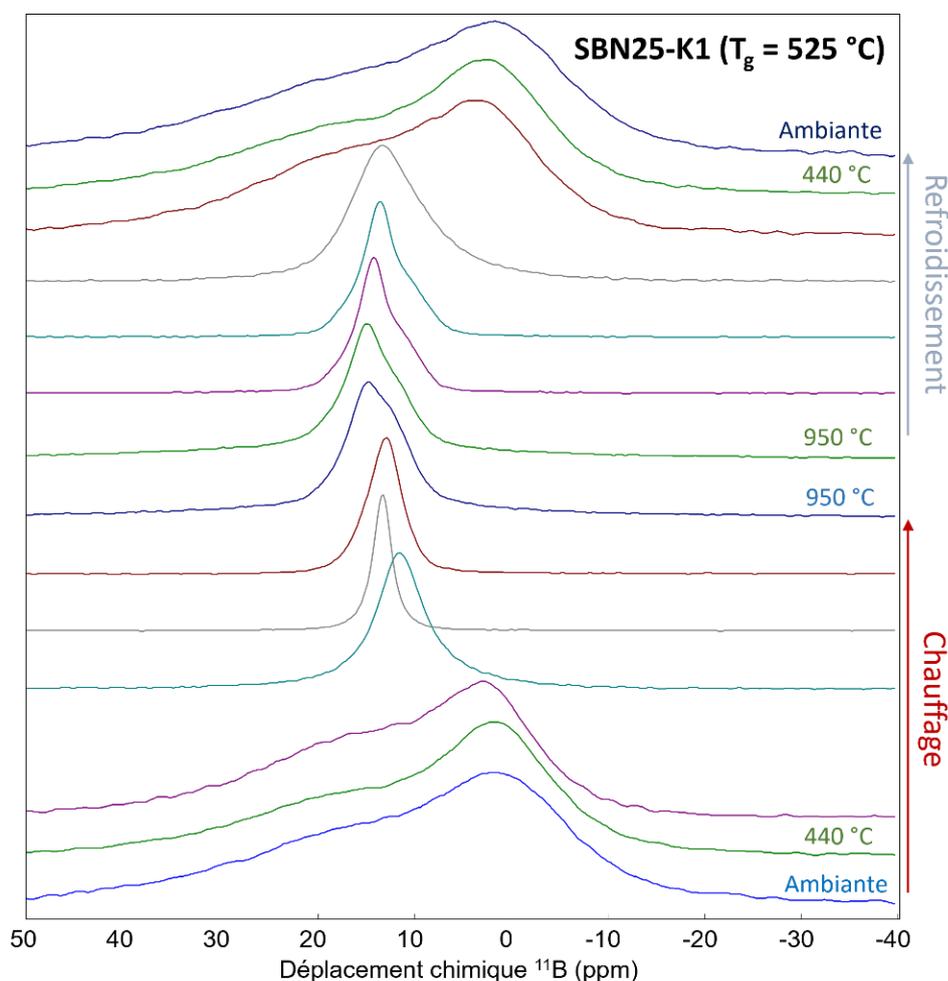


Figure 93 - Spectres RMN ^{11}B statiques du verre SBN25-K1 à différentes températures. Les spectres en température ont été acquis par pas de 100 °C.

A partir de 950 °C, une seconde contribution apparaît dont l'intensité diminue lors du refroidissement. Ce phénomène n'avait pas été observé sur les spectres des borates de sodium. De ce fait, il n'est pas évident de suivre l'évolution du déplacement chimique du signal du bore en fonction de la température. Pour autant, les spectres RMN MAS ^{11}B de cet échantillon avant et après traitement *in situ* (Figure 94) montrent que l'environnement du bore est sensiblement le même.

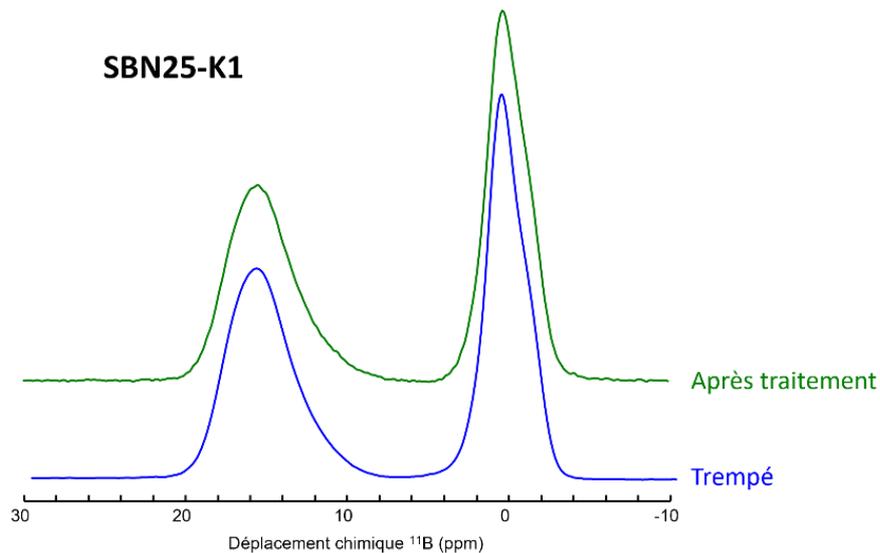


Figure 94 - Spectres RMN MAS ^{11}B du verre SBN25-K1 à la température ambiante, avant et après traitement thermique

Nos résultats ne nous permettent pas de savoir à quoi est dû l'apparition de cette nouvelle contribution. L'effet de la température sur les échanges dynamiques qui se produisent entre les différentes espèces du réseau vitreux est encore mal compris. En revanche, le phénomène n'affecte pas la structure finale du verre à la température ambiante ; il n'est donc pas lié à une cristallisation ou à une séparation de phase. En outre, les études précédentes (Chapitre 4) nous ont montré que le verre SBN25-K1 reste homogène sur un très large intervalle de température.

3.2. Verre à séparation de phase (SBN7-K1)

La Figure 95 présente les spectres Raman acquis à différentes températures pour l'échantillon SBN7-K1. Les évolutions structurales suivent toujours la même tendance, c'est-à-dire que l'on constate une destruction des unités super structurales ainsi que la création de NBO avec l'augmentation de température. Les modes de vibrations des unités silicium Q^3 et Q^4 ne sont pas affectés par la température, ceux-ci restant peu intenses sur tout l'intervalle de température. Les NBO semblent principalement associés au bore pour cette composition.

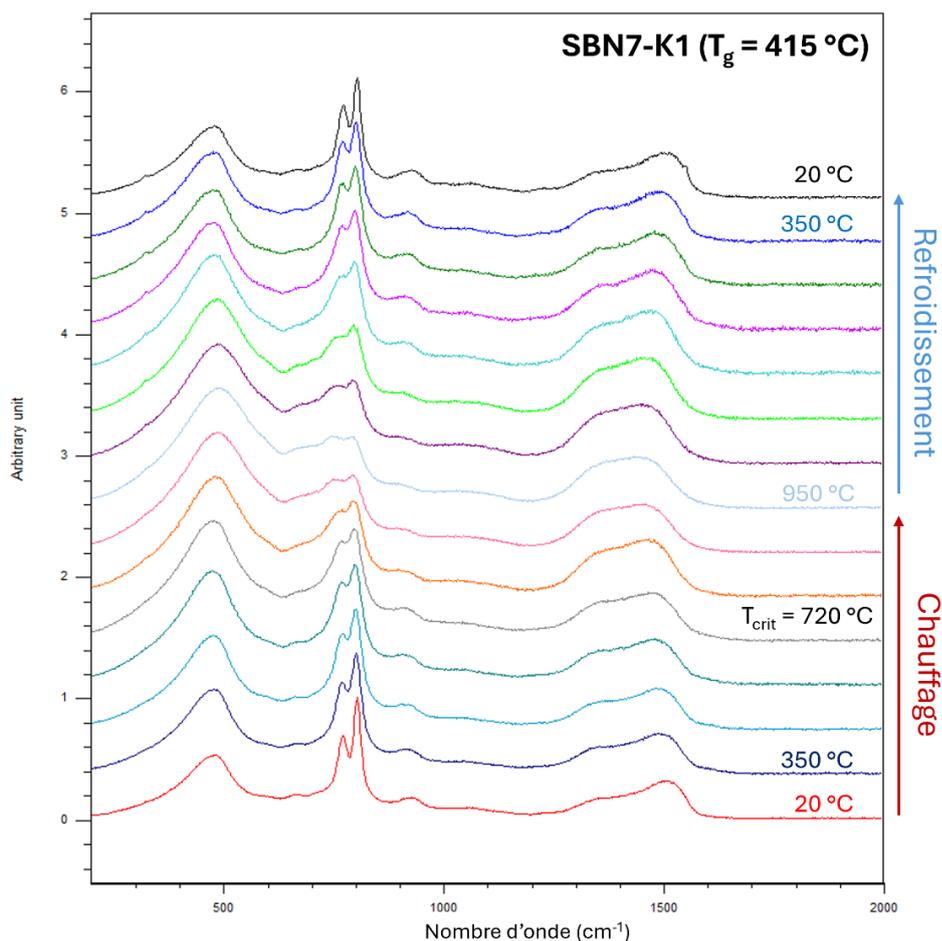


Figure 95 - Spectres Raman en température du verre SBN7-K1. Les spectres en température ont été acquis par pas de 100 °C.

On remarquera que l'intensité relative des vibrations entre 1200 et 1600 cm^{-1} diminue entre le spectre acquis à 750 °C et celui acquis à 850 °C, lors du chauffage. Cette variation, qui va dans le sens opposé à celui attendu, a également été observée pour les échantillons SBN4-K1 et SBN10-K1, mais pas pour les échantillons homogènes (BN10, BN35 et SBN25-K1). Cela se produit dans un intervalle de température proche de la température de séparation de phase pour cette composition ($T_{crit} = 720 \text{ °C}$). On peut dès lors imaginer que pendant le chauffage, et une fois la température T_{crit} dépassée, l'homogénéisation du réseau vitreux passe par une diminution du nombre d'unités BO_3 isolées / neutres présentes dans la phase boratée pour former plus de liaisons B – O – Si. Cependant, nos résultats ne nous permettent pas de confirmer ou d'infirmer l'apparition de nouvelles unités borosilicatées au détriment des trièdres de bore.

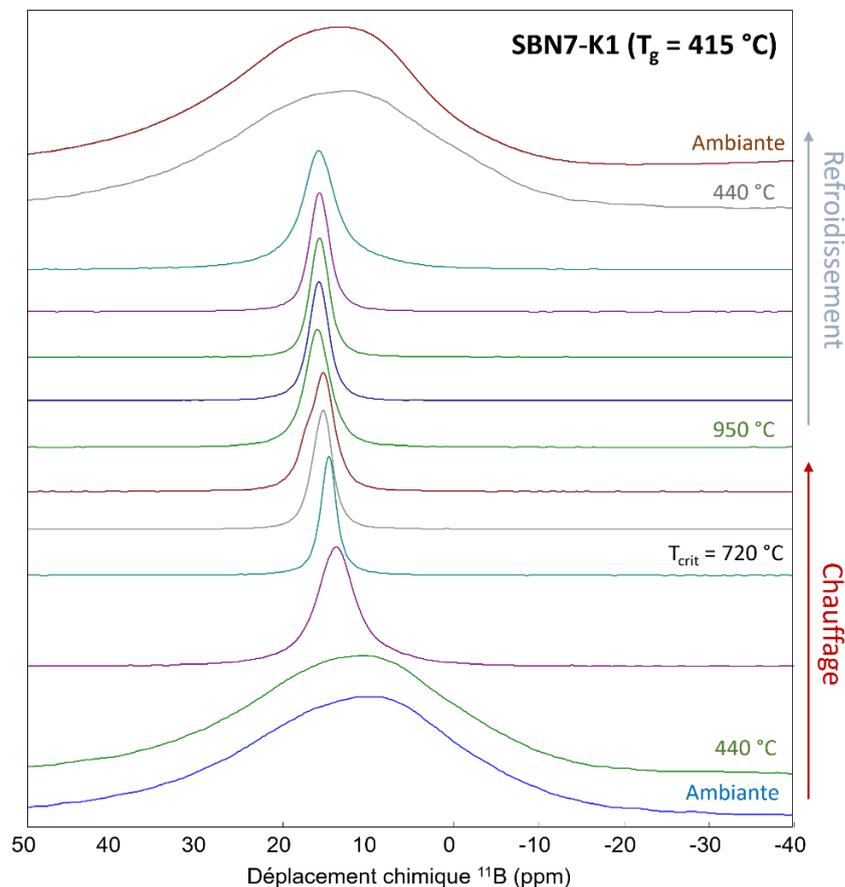


Figure 96 - Spectres RMN ^{11}B statiques du verre SBN7-K1 à différentes températures. Les spectres en température ont été acquis par pas de 100 °C .

La forme de raie des spectres RMN ^{11}B en température pour la même composition (Figure 96) s'affine entre 440 et 550 °C , au-delà de T_g (415 °C). On observe un décalage vers la gauche peu prononcé, qui pourrait se justifier par la faible teneur initiale en sodium, et donc par une dépolymérisation limitée dans l'intervalle de température de notre étude. Cette tendance est partagée pour les échantillons SBN4-K1 et SBN10-K1.

En revanche, les spectres MAS acquis avant et après traitement *in situ*, présentés sur la Figure 97, diffèrent en fonction des compositions. L'environnement local du ^{11}B de l'échantillons SBN10-K1 n'est pas modifié avec le traitement thermique, tandis que pour l'échantillon SBN7-K1, on note une légère variation de l'intensité du site BO_3 « non-ring ». Simuler le spectre MAS du verre obtenu après traitement *in situ* nous permet de déterminer la proportion d'unités BO_3 « non-ring » sur l'ensemble des BO_3 qui est de 36% , contre 30% pour le verre trempé. Cette différence n'est toutefois pas significative.

Enfin, le spectre du verre SBN4-K1 présente, après traitement, un environnement visiblement altéré avec l'apparition d'au moins une nouvelle contribution à gauche de l'environnement BO_3 « ring ». De ce fait, nous avons préféré ne pas aller plus loin dans le traitement des spectres pour cette composition.

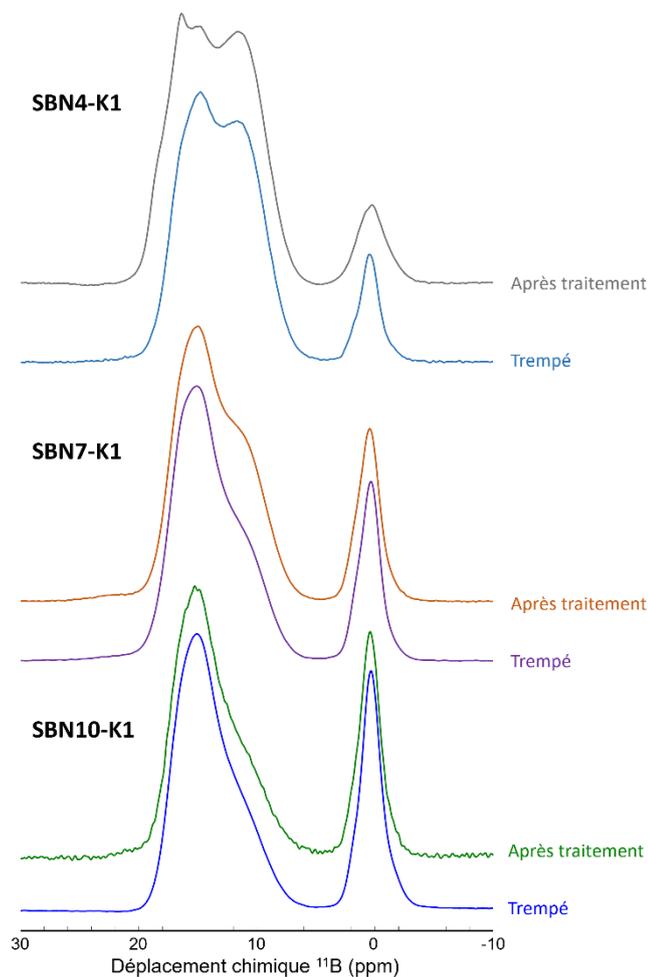


Figure 97 - Spectres RMN MAS ^{11}B à l'ambiante des échantillons SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1 avant et après traitement *in situ*.

Les paramètres utilisés pour simuler les spectres RMN HT ont été tracés en fonction de la température sur la Figure 98a pour l'échantillon SBN7-K1 et sur la Figure 98b pour SBN10-K1. Ces graphes montrent clairement que les changements de déplacement chimique et de largeur à mi-hauteur ne sont pas réversibles entre le chauffage et le refroidissement. En revanche, si le déplacement chimique du signal du verre SBN7-K1 est plus élevé au refroidissement qu'au chauffage pour une même température, celui du verre SBN10-K1 semble finir par « boucler » au voisinage de 450 °C.

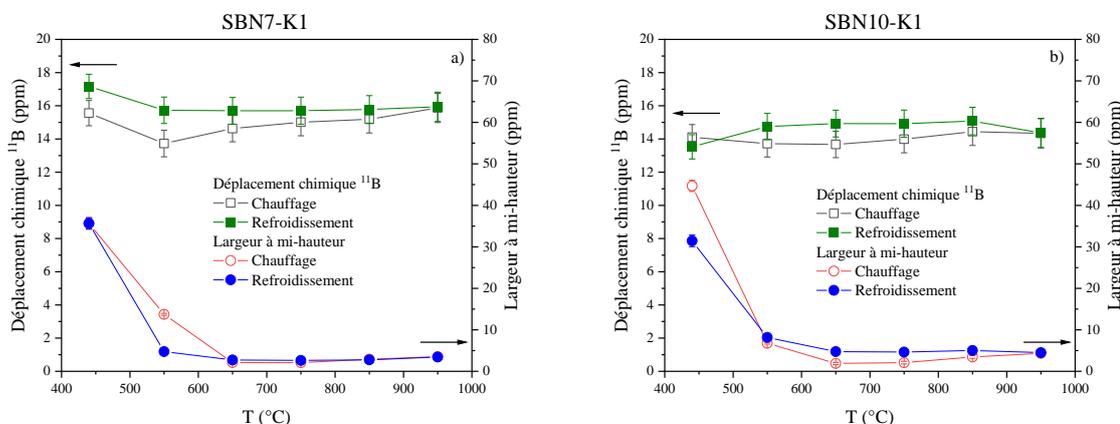


Figure 98 - Déplacement chimique ^{11}B et largeur à mi-hauteur des spectres simulés à différentes températures pour les échantillons a) SBN7-K1 et b) SBN10-K1.

Comme déjà vu dans la première partie de ce chapitre, l'environnement local du bore se mettant en place lors de la séparation de phase est très proche de celui du verre parent obtenu par trempe thermique, probablement parce que la structure est déjà hétérogène à l'échelle nanoscopique [30,43,122]. Toutefois, les modifications structurales se produisant lorsque l'échantillon s'homogénéise (chauffage) puis démixe (refroidissement) donnent lieu à une hystérésis du réseau vitreux en fonction de la température, que ce soit du point de vue du Raman ou de la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{11}B . Il peut être intéressant de mener des études en température plus approfondies au voisinage de T_{crit} , pour tenter d'identifier les échanges et modifications d'espèces ayant lieu à l'amorce de la séparation de phase, ou au contraire lors de l'homogénéisation de la fonte.

Conclusion du Chapitre 6

Les spectres RMN MAS ^{11}B des verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1 coulés sur plaque sont identiques à ceux des verres de même composition recuits *ex situ* pour provoquer une séparation de phase amorphe. Ces résultats suggèrent que les compositions situées dans la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire présentent une structure hétérogène même après une trempe rapide.

L'étude structurale en température de nos borates et borosilicates de sodium a montré une dépolymérisation progressive du réseau vitreux lors de l'augmentation de la température, avec une création d'oxygènes non-pontant au détriment des superstructures, d'unités $\text{B}\overline{\text{O}}_4^-$, et d'unités silicium Q^4 pour les échantillons borosilicatés riches en Na_2O (SBN25-K1). Cette dépolymérisation se produit plus rapidement lorsque la teneur en sodium du verre est plus importante.

Pour les verres homogènes (BN10, BN35 et SBN25-K1), le signal Raman sur l'intervalle entre 200 et 2000 cm^{-1} et l'environnement du bore étudié par RMN haute température sont réversibles entre le chauffage jusqu'à 950 °C et le refroidissement, ce qui montre que la structure des verres est restée stable (absence de cristallisation ou de séparation de phase) lors du traitement thermique. Cela n'a pas été le cas de nos échantillons susceptibles de démixer (SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1), qui ont présenté d'une part une diminution de l'intensité relative des modes de vibration attribués aux unités BO_3 à une température supérieure à T_{crit} , et une hystérésis du déplacement chimique du signal du bore entre le chauffage et le refroidissement d'autre part. Cela montre que l'homogénéisation (chauffage au-delà de T_{crit}) et la séparation de phase *in situ* (refroidissement en dessous de T_{crit}) provoquent une réorganisation irréversible du réseau vitreux, détectable par les deux techniques (Raman et RMN).

Nos résultats préliminaires montrent qu'une étude plus approfondie est envisageable, toujours en associant spectroscopie Raman et RMN haute température. Pour cela, il serait intéressant d'arriver à correctement identifier les modes de vibration présents sur les spectres Raman pour les déconvoluer. Les différents rapports d'intensité peuvent ensuite permettre de quantifier les unités structurales qui composent le réseau vitreux [115,116,121,166]. Une quantification peut également être possible par RMN statique en température [24,162], à partir du moment où l'on peut identifier quelles sont les espèces à l'origine des différents déplacements chimiques observés sur les spectres. La mise en commun des résultats obtenus par les deux techniques permettrait alors une quantification complète des unités structurales en fonction de la température, de la composition, et de la séparation de phase.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, le phénomène de séparation de phase ou démixtion lors du refroidissement lent de fontes à base de borosilicates de sodium (SBN) en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance (SI). En effet, en refroidissant à partir de 1400 °C des fontes SBN pauvres en sodium ($[\text{Na}_2\text{O}] \leq 10 \text{ \%mol}$) susceptibles de démixer (d'après la bibliographie), nous avons constaté l'apparition d'un épaulement clairement visible sur la courbe de conductivité à une température critique de séparation de phase T_{crit} , dont la valeur est en accord parfait avec des mesures thermiques que nous avons réalisées par DSC d'une part, et avec les données de la littérature d'autres part. Des diffractogrammes, réalisés dans les mêmes conditions thermiques que celles de la SI et de la DSC, n'ont montré aucune cristallisation dans ces échantillons dans toute la gamme de température, allant de 1400 °C jusqu'à la température ambiante. Par ailleurs, des observations MEB réalisées sur des échantillons *post mortem* issus du refroidissement de la fonte, à température ambiante, a clairement mis en évidence une microstructure démixée dont la morphologie, binodale ou spinodale, dépend de la composition et de l'histoire thermique des échantillons.

Pour les températures comprises entre 1400 °C et T_{crit} , ie fonte homogène, la courbe de conductivité suit la loi phénoménologique VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) caractéristique d'un phénomène de transport thermiquement activé, dans lequel les cations Na^+ sont assistés par le mouvement du réseau vitreux ; on parle alors de mouvement coopératif cations-réseau. Une nouvelle loi VFT, avec des paramètres différents de ceux de la loi VFT haute température, permet de simuler le comportement électrique de la phase démixée qui apparaît à la température critique T_{crit} (épaulement). Soulignons que pour un échantillon riche en sodium SBN25-K1 (37,5 SiO_2 – 37,5 B_2O_3 – 25 Na_2O en %mol) qui ne subit pas de démixtion et nous a servi de référence, une seule loi VFT a été utilisée pour décrire la courbe de conductivité sur toute la gamme de température allant de 1400 °C jusqu'à T_g .

Les mesures par SI sur les fontes en refroidissement nous ont également permis de mettre en évidence la présence de deux températures de transition vitreuse sur la courbe de conductivité, l'une que nous avons attribuée au verre riche en silicium (T_{g2}), et l'autre, à plus basse température, au verre riche en borate de sodium (T_{g1}). Ces deux températures de transition vitreuse sont en bon accord avec les résultats de DSC. La courbe de conductivité située entre les deux températures T_{g2} et T_{g1} a été modélisée par une loi d'Arrhenius ayant une énergie d'activation nettement plus élevée ($\sim 1,80 \text{ eV}$) que celle du verre homogène ($\sim 0,80 \text{ eV}$) obtenu par trempé rapide. Ce résultat montre que les hétérogénéités constituent un obstacle aux déplacements des cations Na^+ dans le milieu démixé.

Une étude électrique analogue a été réalisée sur des fontes d'intérêt nucléaire de borosilicates de sodium contenant de faibles quantités de molybdène SBN-Mo ($[\text{MoO}_3] \leq 5 \text{ \%mol}$), dans le cadre d'une collaboration avec le CEA Marcoule. Ces fontes présentent, lors de leur refroidissement, une séparation de phase binodale avec des nodules de phases cristallines de molybdate de sodium, dispersés dans une matrice vitreuse. Les températures T_{crit} de séparation de phase obtenues par spectroscopie d'impédance sont globalement en accord avec celles obtenues par des études rhéologiques (viscosité) réalisées au CEA. Pour ces fontes, nous avons constaté la présence d'une seule température T_g dont la valeur est proche de celle du verre parent. En effet, contrairement aux verres ternaires SBN qui présentent une séparation de phase avec coexistence de deux phases amorphes (et donc 2 températures T_g), les verres SBN-Mo présentent une séparation de phase avec une seule phase amorphe englobant la phase cristalline (et donc une seule température T_g).

Pour tenter d'obtenir des informations sur la cinétique de séparation de phase par spectroscopie d'impédance, nous avons réalisé des mesures de conductivité pendant des paliers de température de

longue durée (jusqu'à 300 h) sur une fonte SBN7-K1 (46,5 SiO₂ – 46,5 B₂O₃ – 7 Na₂O en %mol). Nous avons alors observé deux tendances distinctes, où la conductivité évolue de façon linéaire :

- en fonction de \sqrt{t} . Nous avons associé cette évolution à l'étape de coalescence des nodules (vieillessement) suivant une séparation de phase binodale.
- en fonction de $\log(t)$. Nous avons suggéré que ce comportement pourrait correspondre à une décomposition spinodale.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons montré que la spectroscopie d'impédance se révèle une technique pertinente pour caractériser *in situ* la séparation de phase se produisant depuis l'état fondu. Cette technique est très sensible aux modifications de l'environnement des porteurs de charge qui surviennent lorsque la fonte démixe. En revanche, des questions subsistent quant à la morphologie qui en résulte à T_{crit} , et à la manière dont les phases évoluent au refroidissement jusqu'à T_{g1} . Afin de mieux corréler les propriétés électriques à la microstructure et son évolution en fonction de la température ou du temps, il serait intéressant de réaliser des expériences MEB (ou MET) *in situ* dans des conditions thermiques identiques à celles utilisées lors des mesures par spectroscopie d'impédance.

Une autre partie de ce travail a porté sur l'étude des propriétés électriques de verres SBN trempés puis traités à différentes températures (allant de 550 à 600 °C), pendant diverses durées (allant de 20 à 40 h), de manière à induire une séparation de phase *ex situ*. Des analyses MEB et microsonde réalisées à température ambiante sur les échantillons SBN4-K1 pauvres en sodium (48 SiO₂ – 48 B₂O₃ – 4 Na₂O en %mol) ont mis en évidence une morphologie de type binodale avec des nodules conducteurs enrichis en bore et en sodium isolés dans une matrice résistive riche en silicium pour les différents traitements thermiques réalisés. Les verres SBN7-K1 et SBN10-K1 (45 SiO₂ – 45 B₂O₃ – 10 Na₂O en %mol) traités thermiquement ont présenté, quant à eux, une morphologie de type spinodale avec des phases continues et interconnectées. Nous avons constaté que la conductivité globale des échantillons démixés est systématiquement plus basse que celle du verre trempé. Ce comportement électrique pourrait s'expliquer par un allongement des chemins de conduction lié à la présence d'une phase résistive continue, et semble par ailleurs directement corrélée à la taille des nodules riches en borate de sodium pour les verres SBN4-K1 ; la conductivité diminue à mesure que la taille moyenne des nodules augmente.

Nous avons simulé la réponse électrique de ces verres traités thermiquement à l'aide de circuits électriques équivalents dans le diagramme de Nyquist. Ainsi, pour le verre SBN4-K1 qui présente une morphologie binodale, nous avons utilisé une association de deux éléments (R//CPE), l'un représentant la phase riche en silice, donc la phase la plus résistive, et l'autre la phase la plus conductrice, donc la plus riche en bore et en sodium. Nous avons alors obtenu un rapport de résistances proche de 2,5 pour ces deux phases. Pour les verres SBN7-K1 et SBN10-K1 dont la morphologie est spinodale, un seul élément (R//CPE) était suffisant pour simuler correctement leur comportement électrique, comme pour les verres homogènes. Pour aller plus loin dans cette analyse fréquentielle, il faudrait connaître la composition réelle de chaque phase et mesurer (séparément) la conductivité des verres associés, ce qui, malheureusement, n'était pas techniquement réalisable durant les 3 années de thèse.

En plus de l'étude électrique, nous avons entrepris des travaux préliminaires sur les évolutions structurales de nos verres en fonction de la composition et de la température (jusqu'à 950 °C) par spectroscopies RMN ¹¹B et Raman. Cette étude a montré, notamment, que la séparation de phase *ex situ* avait une très faible influence sur la structure à l'échelle locale et intermédiaire des verres SBN4-K1, SBN7-K1 et SBN10-K1. Il en résulte qu'un verre obtenu par trempe thermique, supposé homogène, présente tout de même une structure hétérogène constituée d'un réseau boraté et d'un réseau silicaté. En revanche, l'étude *in situ* de ces verres en température a permis de mettre en évidence que l'homogénéisation (chauffage au-delà de

T_{crit}) puis la démixtion (refroidissement en dessous de T_{crit}) provoquent une réorganisation irréversible du réseau vitreux. La structure des verres homogènes (borates de sodium et SBN25-K1) est, quant à elle, réversible lors de cycles chauffage/refroidissement dans l'intervalle de températures étudié. Ce résultat intéressant et original mérite d'être approfondi par une étude quantitative combinant RMN et Raman en température.

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982. <https://books.google.fr/books?id=9TJUAAAAYAAJ>.
- [2] A.C. Hannon, Basic Concepts of Network Glass Structure, in: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 129–140. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch2.1>.
- [3] J. Phalippou, Verres - Aspects Théoriques, Techniques de l'Ingénieur (2001). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/materiaux-pour-l-optique-et-les-lasers-42450210/verres-af3600/> (accessed April 24, 2023).
- [4] W. Vogel, Glass Chemistry, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [5] C. Roos, Fabrication of Glass Containers, in: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 81–93. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch1.5>.
- [6] T. Kamihori, Primary Fabrication of Flat Glass, in: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 67–79. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch1.4>.
- [7] M. Allix, L. Cormier, Vitrocéramiques, Techniques de l'Ingénieur (2013). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/vitroceraamiques-n4802/> (accessed April 24, 2023).
- [8] R.E. Youngman, Borosilicate Glasses, in: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 867–878. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch7.6>.
- [9] O. Pinet, E. Vernaz, C. Ladirat, S. Gin, Nuclear Waste Vitrification, in: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 1205–1218. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch9.11>.
- [10] M.E. Nordberg, Properties of Some Vycor-Brand Glasses, Journal of the American Ceramic Society 27 (1944) 299–305. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1944.tb14473.x>.
- [11] S.A. Utlak, T.M. Besmann, Thermodynamic assessment of the Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ pseudo-binary and -ternary systems, The Journal of Chemical Thermodynamics 130 (2019) 251–268. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.001>.
- [12] H. Fan, Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate en relation avec leur structure, These de doctorat, Orléans, 2017. <https://www.theses.fr/2017ORLE2004> (accessed March 27, 2023).
- [13] V. Montouillout, H. Fan, L. Campo, S. Ory, A. Rakhmatullin, F. Fayon, M. Malki, Ionic conductivity of lithium borate glasses and local structure probed by high resolution solid-state NMR, Journal of Non-Crystalline Solids 484 (2018) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.020>.
- [14] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂, Journal of Non-Crystalline Solids 27 (1978) 363–380. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90020-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90020-0).
- [15] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, 11B NMR studies and structural modeling of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses of high soda content, Journal of Non-Crystalline Solids 58 (1983) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90097-2).
- [16] B.C. BUNKER, D.R. TALLANT, R.J. KIRKPATRICK, G.L. TURNER, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, Phys. Chem. Glasses 31 (1990) 30–41.
- [17] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, H. Doweidar, I.A. Gohar, Structure and heat treatment effects of sodium borosilicate glasses as studied by 29Si and 11B NMR, Journal of Non-Crystalline Solids 146 (1992) 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80485-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80485-5).
- [18] S. Wang, J.F. Stebbins, On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning 17O nuclear magnetic resonance study, Journal of Non-Crystalline Solids 231 (1998) 286–290. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00703-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00703-0).
- [19] L.-S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 315 (2003) 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6).
- [20] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 2528–2531. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.033>.
- [21] M. Hubert, A. Faber, On the structural role of boron in borosilicate glasses, European Journal of Glass Science and Technology Part B Physics and Chemistry of Glasses 55 (2014) 136–158.

- [22] H. Fan, L. del Campo, V. Montouillout, M. Malki, Ionic conductivity and boron anomaly in binary lithium borate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 543 (2020) 120160. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120160>.
- [23] U. Akkasoglu, S. Sengul, İ. Arslan, B. Ozturk, B. Cicek, Structural, thermal and dielectric properties of low-alkali borosilicate glasses for electronic applications, *J Mater Sci: Mater Electron* 32 (2021) 22629–22636. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06747-z>.
- [24] S. Sen, Temperature induced structural changes and transport mechanisms in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results, *Journal of Non-Crystalline Solids* 253 (1999) 84–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00346-4).
- [25] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, T. Charpentier, D. de Ligny, L. Bressel, L. Wondraczek, Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 054110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054110>.
- [26] F. Michel, L. Cormier, P. Lombard, B. Beuneu, L. Galois, G. Calas, Mechanisms of boron coordination change between borosilicate glasses and melts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 379 (2013) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.007>.
- [27] L. Cormier, O. Majérus, D.R. Neuville, G. Calas, Temperature-Induced Structural Modifications Between Alkali Borate Glasses and Melts, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00657.x>.
- [28] J. Wu, M. Potuzak, J.F. Stebbins, High-temperature in situ ¹¹B NMR study of network dynamics in boron-containing glass-forming liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3944–3951. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.013>.
- [29] J.F. Stebbins, S.E. Ellsworth, Temperature Effects on Structure and Dynamics in Borate and Borosilicate Liquids: High-Resolution and High-Temperature NMR Results, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 2247–2256. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08969.x>.
- [30] R.J. Charles, Phase Separation in Borosilicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 47 (1964) 559–563. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13817.x>.
- [31] W. Vogel, Structure and Crystallization Behavior of Glasses, *Angewandte Chemie International Edition in English* 4 (1965) 112–121. <https://doi.org/10.1002/anie.196501121>.
- [32] W. Haller, D.H. Blackburn, F.E. Wagstaff, R.J. Charles, Metastable Immiscibility Surface in the System Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970) 34–39. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb11995.x>.
- [33] H.T. Elmer, Porous and Reconstructed Glasses, *Ceramics and Glasses* 4 (1992) 427–432.
- [34] T. Yazawa, Y. Shibuya, R. Hida, A. Mineshige, Preparation of In₂O₃ crystals in phase separated structure of sodium borosilicate glass and its electrical conductivity, *Materials Research Bulletin* 90 (2017) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.020>.
- [35] W. Feng, D. Bonamy, F. Célarié, P.C.M. Fossati, S. Gossé, P. Houizot, C.L. Rountree, Stress Corrosion Cracking in Amorphous Phase Separated Oxide Glasses: A Holistic Review of Their Structures, Physical, Mechanical and Fracture Properties, *Corrosion and Materials Degradation* 2 (2021) 412–446. <https://doi.org/10.3390/cmd2030022>.
- [36] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. De Ligny, F. Angeli, Study of Molybdenum Incorporation in Nuclear Waste Glasses: Effect of Compositional Variations in Borosilicate Glasses Rich in MoO₃, 2009.
- [37] D. Aboutaleb, J. Douglad, B. Safi, O. Jbara, A. Iratni, Phase separation and chemical durability in the SiO₂-B₂O₃-Na₂O (SBN) glass system, *Asian Journal of Chemistry* 24 (2012) 473–480.
- [38] T. Advocat, J.-L. Dussossoy, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, *Techniques de l'Ingénieur* (2008). <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.univ-orleans.fr/base-documentaire/materiaux-th11/sciences-et-technologies-du-verre-42573210/vitrification-des-dechets-radioactifs-bn3664/> (accessed April 4, 2024).
- [39] S. Schuller, O. Pinet, B. Penelon, Liquid–Liquid Phase Separation Process in Borosilicate Liquids Enriched in Molybdenum and Phosphorus Oxides, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 447–454. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04131.x>.
- [40] E. Nicoleau, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, P. Jollivet, A. Le Gac, M. Fournier, A. Mesbah, F. Vasconcelos, Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 427 (2015) 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.001>.

- [41] S. Schuller, P. Benigni, S. Gossé, S. Bégaud-Bordier, G. Mikaelian, R. Podor, J. Rogez, Liquid-liquid phase separation in borosilicate glass enriched in MoO₃ – experimental investigations and thermodynamic calculations, *Journal of Non-Crystalline Solids* 600 (2023) 121997. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121997>.
- [42] L. Pereira, S. Schuller, F.B. Wadsworth, J. Vasseur, R.F. Lancelotti, K.-U. Hess, S. Gossé, D.B. Dingwell, Rheology of a sodium-molybdenum borosilicate melt undergoing phase separation, *International Journal of Applied Glass Science* 15 (2024) 127–138. <https://doi.org/10.1111/ijag.16650>.
- [43] R.H. Doremus, A.M. Turkalo, Phase Separation in Pyrex Glass, *Science* 164 (1969) 418–419. <https://doi.org/10.1126/science.164.3878.418>.
- [44] B. Boulard, J.-L. Adam, *Verres - Propriétés et applications*, Techniques de l'Ingénieur (2021). <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.univ-orleans.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/materiaux-pour-l-optique-et-les-lasers-42450210/verres-af3601/> (accessed June 19, 2024).
- [45] S. Schuller, Chapitre 4: Phase separation processes in glass, in: *From Glass to Crystal: Nucleation, Growth and Phase Separation: From Research to Applications*, EDP Sciences, 2017: pp. 125–150.
- [46] W. Haller, Rearrangement Kinetics of the Liquid—Liquid Immiscible Microphases in Alkali Borosilicate Melts, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 686–693. <https://doi.org/10.1063/1.1695991>.
- [47] T.P. Seward Iii, D.R. Uhlmann, D. Turnbull, Phase Separation in the System BaO-SiO₂, *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 278–285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb13858.x>.
- [48] N.L. Clark, S. Chuang, J.C. Mauro, Microstructural evolution of droplet phase separation in calcium aluminosilicate glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 105 (2021) 193–206. <https://doi.org/10.1111/jace.18050>.
- [49] B.R. Wheaton, A.G. Clare, Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4767–4778. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.073>.
- [50] A.F. Craievich, E. Zanotto, P. James, Kinetics of sub-liquidus phase separation in silicate and borate glasses. A review, *Bulletin de Minéralogie* 106 (1983) 169–184. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1983.7678>.
- [51] S.M. Ohlberg, H.R. Golob, D. Strichler, Crystal nucleation by glass in glass separation, in: Columbus, Ohio, United States, 1962: pp. 55–62.
- [52] Y. Moriya, D.H. Warrington, R.W. Douglas, A study of metastable liquid-liquid immiscibility in some binary and ternary alkali silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 19–25.
- [53] Institute of Physical Chemistry, NCSR “Demokritos”, 153 10 Ag.Paraskevi, Attikis, Greece, E.P. Favvas, A.Ch. Mitropoulos, Department of Petroleum Technology, Kavala Institute of Technology, 65 404 St.Lucas, Kavala, Greece., What is spinodal decomposition?, *JESTR* 1 (2008) 25–27. <https://doi.org/10.25103/jestr.011.05>.
- [54] N.S. andreev, G.G. Boiko, N.A. Bokov, Small-angle scattering and scattering of visible light by sodium-silicate glasses at phase separation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 5 (1970) 41–54. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90195-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(70)90195-X).
- [55] V.V. Golubkov, V.L. Stolyarova, Kinetics of early stages of phase separation in glasses of the PbO-B₂O₃ system, *Glass Phys Chem* 37 (2011) 252–257. <https://doi.org/10.1134/S1087659611030047>.
- [56] E.D. Zanotto, Effect of liquid phase separation on crystal nucleation in glass-formers. Case closed, *Ceramics International* 46 (2020) 24779–24791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.305>.
- [57] S.A.H. Sander, M. Weiss, R. Denecke, D. Enke, H. Roggendorf, Long-Term Heat Treatment of Phase Separating Sodium Borosilicate Glass, *Advanced Engineering Materials* 21 (2019) 1900187. <https://doi.org/10.1002/adem.201900187>.
- [58] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 65 (1961) 581–591. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.
- [59] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961) 35–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).
- [60] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, *The Journal of Chemical Physics* 31 (1959) 688–699. <https://doi.org/10.1063/1.1730447>.

- [61] S. Scholes, F.C.F. Wilkinson, Glassy phase separation in sodium borosilicate glasses, *Discuss. Faraday Soc.* 50 (1970) 175–181. <https://doi.org/10.1039/DF9705000175>.
- [62] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, High resolution electrical characterisation of Ag-conducting heterogeneous chalcogenide glasses, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1205–1208. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.050>.
- [63] K. El-Egili, Infrared studies of Na₂O–B₂O₃–SiO₂ and Al₂O₃–Na₂O–B₂O₃–SiO₂ glasses, *Physica B: Condensed Matter* 325 (2003) 340–348. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01547-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8).
- [64] L. Martel, Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par résonance magnétique nucléaire haute résolution solide et microscopie électronique, phdthesis, Université d'Orléans, 2011. <https://theses.hal.science/tel-01065654> (accessed April 20, 2023).
- [65] B. Diallo, Etude structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques, These de doctorat, Orléans, 2018. <https://www.theses.fr/2018ORLE3014> (accessed March 16, 2023).
- [66] M.O. Prado, A.A. Campos, P.C. Soares, A.C.M. Rodrigues, E.D. Zanotto, Liquid–liquid phase separation in alkali-borosilicate glass.: An impedance spectroscopy study, *Journal of Non-Crystalline Solids* 332 (2003) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.031>.
- [67] S.H. Lee, K.I. Cho, J.B. Choi, D.W. Shin, Phase separation and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses for potential thin film solid electrolytes, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1341–1345. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.061>.
- [68] C. Ravagnani, R. Keding, C. Rüssel, High temperature impedance spectroscopy of homogeneous and phase separated melts and glasses of the composition 48.5SiO₂-48.5B₂O₃-3Na₂O, *Journal of Non-Crystalline Solids* 328 (2003) 164–173. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00475-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00475-7).
- [69] D. Jouglard, M. Neyret, L. del Campo, M. Malki, Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic, *Journal of Nuclear Materials* 510 (2018) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>.
- [70] M. Chevaucherie, Etude in-situ de la céramisation des verres par spectroscopie d'impédance, These de doctorat, Université Paris sciences et lettres, 2020. <https://www.theses.fr/2020UPSLC029> (accessed March 27, 2023).
- [71] M. Backhaus-Ricoult, E. Francois, In-situ study of phase changes in glass by impedance spectroscopy and scaling, *Solid State Ionics* 391 (2023) 116145. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116145>.
- [72] C. Simonnet, Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes : effet de l'incorporation de particules de RuO₂, These de doctorat, Montpellier 2, 2004. <https://www.theses.fr/2004MON20011> (accessed April 7, 2023).
- [73] A. ROLLE, V. THORETON, C. PIROVANO, O. LAFON, R.-N. VANNIER, Conducteurs ioniques par ions oxyde, *Techniques de l'Ingénieur* (2015). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/conducteurs-ioniques-par-ions-oxyde-af6711/> (accessed March 17, 2023).
- [74] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy states, *Solid State Ionics* 105 (1998) 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00470-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00470-0).
- [75] H. Vogel, The temperature dependence law of the viscosity of fluids, *Phys. Z* 22 (1921) 645–646.
- [76] G.S. Fulcher, Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 8 (1925) 339–355. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x>.
- [77] G.H.W.Z. Tammann, W. Hesse, The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids, *Z. Anorg. Allg. Chem* 156 (1926) 245–257.
- [78] M. Descamps, États amorphe et vitreux des composés moléculaires et pharmaceutiques, *Techniques de l'Ingénieur* (2017). <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.univ-orleans.fr/base-documentaire/biomedical-pharma-th15/mise-en-forme-des-medicaments-42611210/etats-amorphe-et-vitreux-des-composes-moleculaires-et-pharmaceutiques-pha2030/> (accessed February 28, 2024).
- [79] D. Ehrt, R. Keding, Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 50 (2009) 165–171.
- [80] O.L. Anderson, D.A. Stuart, Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods, *Journal of the American Ceramic Society* 37 (1954) 573–580. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13991.x>.

- [81] S.R. Elliott, Calculation of the activation energy for ionic conduction in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 160 (1993) 29–41. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90281-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90281-2).
- [82] S.R. Elliott, Calculation of the dc conductivity activation energy of ionically conducting glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 172–174 (1994) 1343–1352. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90662-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90662-9).
- [83] D. Ravaine, J.-L. Souquet, A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 2. A statistical model for the variations of the chemical potential of the constituents in binary alkali oxide glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* 19 (1978) 115.
- [84] D. Ravaine, Ionic transport properties in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985) 287–303. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90355-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90355-2).
- [85] E. Caillot, M.J. Duclot, J.L. Souquet, M. Levy, F.G.K. Baucke, Werner, R. D., A unified model for ionic transport in alkali disilicates below and above the glass transition, *Physics and Chemistry of Glasses* 35 (1994) 22–27.
- [86] M.H. Cohen, D. Turnbull, Molecular transport in liquids and glasses, *The Journal of Chemical Physics* 31 (1959) 1164–1169.
- [87] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) R57. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>.
- [88] A.K. Jonscher, The ‘universal’ dielectric response, *Nature* 267 (1977) 673–679. <https://doi.org/10.1038/267673a0>.
- [89] G. Williams, D.C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 80–85. <https://doi.org/10.1039/TF9706600080>.
- [90] G. Williams, D.C. Watts, S.B. Dev, A.M. North, Further considerations of non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 1323–1335. <https://doi.org/10.1039/TF9716701323>.
- [91] P. Debye, *Polar Molecules* (Chemical Catalog Company, New York), (1945).
- [92] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, in: *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005: pp. 1–26. <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch1>.
- [93] B. Roling, A. Happe, K. Funke, M.D. Ingram, Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 2160–2163. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2160>.
- [94] V. Koval, G. Viola, M. Zhang, M. Faberova, R. Bures, H. Yan, Dielectric relaxation and conductivity phenomena in ferroelectric ceramics at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 2886–2902. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.015>.
- [95] S.L. Schiefelbein, N.A. Fried, K.G. Rhoads, D.R. Sadoway, A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids, *Review of Scientific Instruments* 69 (1998) 3308–3313. <https://doi.org/10.1063/1.1149095>.
- [96] M. Malki, P. Echegut, Electrical conductivity of the CaO–SiO₂ system in the solid and the molten states, *Journal of Non-Crystalline Solids* 323 (2003) 131–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00298-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00298-9).
- [97] F. Gaillard, M. Malki, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, B. Scaillet, Carbonatite Melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere, *Science* 322 (2008) 1363–1365. <https://doi.org/10.1126/science.1164446>.
- [98] K.W. Pratt, W.F. Koch, Y.C. Wu, P.A. Berezansky, Molality-Based Primary Standards of Electrolytic Conductivity: (IUPAC Technical Report), (n.d.). <https://doi.org/10.1515/iupac.73.0844>.
- [99] L. Frydman, J.S. Harwood, Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367–5368. <https://doi.org/10.1021/ja00124a023>.
- [100] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, ZFiltering in MQMAS NMR, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 123 (1996) 116–118. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0221>.
- [101] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, Étude de la transition solide/liquide de la cryolithe par résonance magnétique nucléaire de ²⁷Al, ²³Na et ¹⁹F, *Comptes Rendus de l’Académie Des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy* 325 (1997) 91–98. [https://doi.org/10.1016/S1251-8069\(97\)83251-4](https://doi.org/10.1016/S1251-8069(97)83251-4).
- [102] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, Self-diffusion coefficient measurements at high temperature by PFG NMR, *Comptes Rendus. Chimie* 13 (2010) 399–404. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.11.005>.

- [103] P. Masset, R. Guidotti, Thermal activated (thermal) battery technology: Part II. Molten salt electrolytes, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>.
- [104] P.J. Larkin, Chapter 1 - Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy, in: P.J. Larkin (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, 2018: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00001-X>.
- [105] P.J. Larkin, Chapter 2 - Basic Principles, in: P.J. Larkin (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, 2018: pp. 7–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00002-1>.
- [106] X. Llovet, A. Moy, P.T. Pinard, J.H. Fournelle, Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering, *Progress in Materials Science* 116 (2021) 100673. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100673>.
- [107] D.A. Gosar, D.S. Hussain, D.T. Shaikh, POLYMORPHISM AND POLYMORPH CHARACTERISATION IN PHARMACEUTICALS, *Journal of Biomedical and Pharmaceutical Research* 8 (2019) 52–59. <https://doi.org/10.32553/jbpr.v8i5.652>.
- [108] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Y. Yue, Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7848–7939. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510>.
- [109] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, *These de doctorat*, Paris 6, 2009. <https://www.theses.fr/2009PA066502> (accessed April 24, 2023).
- [110] L. Pereira, M. Neyret, A. Laplace, F. Pigeonneau, R. Nuernberg, Inferring bubble volume fraction in a glass melt through in situ impedance spectroscopy measurements, *International Journal of Applied Glass Science* 12 (2021) 358–366. <https://doi.org/10.1111/ijag.15895>.
- [111] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, *Journal of Molecular Structure* 247 (1991) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)87058-P](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)87058-P).
- [112] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 159 (1993) 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A).
- [113] A.K. Hassan, L.M. Torell, L. Börjesson, H. Doweidar, Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 12797–12805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12797>.
- [114] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, Structure of Borate and Borosilicate Glasses by Raman Spectroscopy, in: L.D. Pye, V.D. Fréchet, N.J. Kreidl (Eds.), *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*, Springer US, Boston, MA, 1978: pp. 259–279. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3357-9_11.
- [115] A.A. Osipov, L.M. Osipova, Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: I. Influence of temperature on the local structure of glasses and melts, *Glass Phys Chem* 35 (2009) 121–131. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020011>.
- [116] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy.: I. Quantitative evaluation of structural units, *Journal of Non-Crystalline Solids* 321 (2003) 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00158-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00158-3).
- [117] A. Wright, N. Vedishcheva, Superstructural Unit Species in Vitreous and Crystalline Alkali Alkaline-Earth & Related Borates, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 54 (2013).
- [118] S. Kroeker, J.F. Stebbins, Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6239–6246. <https://doi.org/10.1021/ic010305u>.
- [119] D.L. Griscom, Borate Glass Structure, in: L.D. Pye, V.D. Fréchet, N.J. Kreidl (Eds.), *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*, Springer US, Boston, MA, 1978: pp. 11–138. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3357-9_2.
- [120] A. Wright, G. Dalba, F. Rocca, N. Vedishcheva, Borate Versus Silicate Glasses: Why Are They So Different?, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 51 (2010) 233–265.
- [121] L. Song, S. Feller, H. Hawbaker, W. Yin, W. Li, A.C. Hannon, Y. Zhou, J. Xu, F. Zhu, Unveiling the structure of calcium borate glass by neutron diffraction, MAS-NMR, Raman and first-principles calculations, *Ceramics International* 50 (2024) 6634–6647. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.412>.

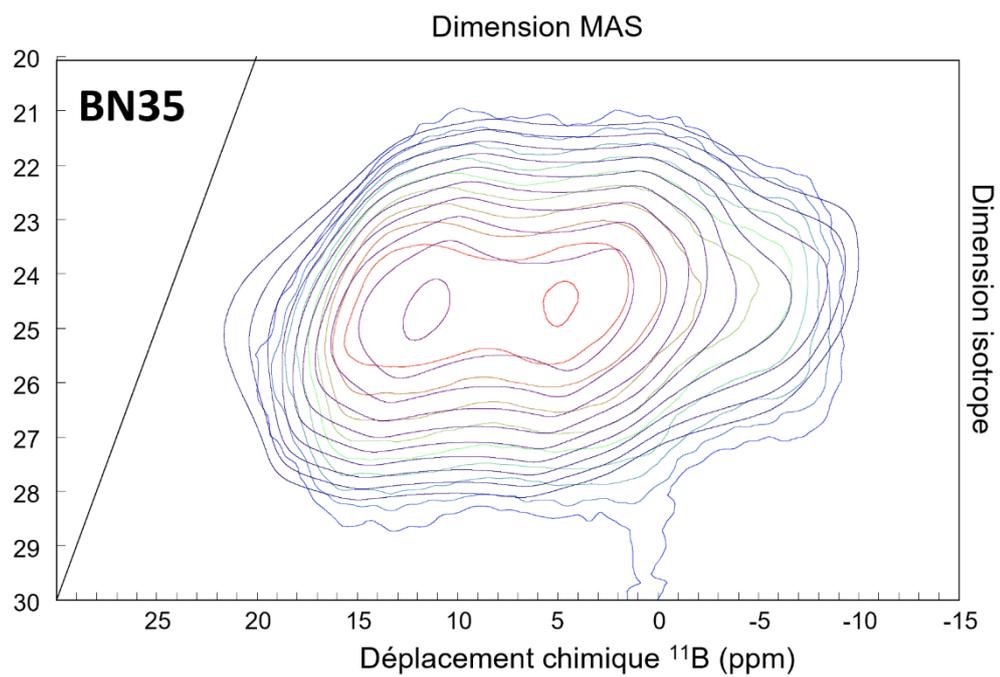
- [122] W. Feng, Stress Corrosion Cracking of Sodium Borosilicate Amorphous Phase Separated Glasses, These de doctorat, université Paris-Saclay, 2022. <https://www.theses.fr/2022UPASP030> (accessed April 24, 2023).
- [123] H. Pablo, Diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt nucléaire, 2019.
- [124] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study, *American Mineralogist* 94 (2009) 777–784. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3027>.
- [125] A.A. Osipov, L.M. Osipova, V.E. Eremyashev, Structure of alkali borosilicate glasses and melts according to Raman spectroscopy data, *Glass Phys Chem* 39 (2013) 105–112. <https://doi.org/10.1134/S1087659613020119>.
- [126] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) 67 (1986) 544–550. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(86\)90391-4](https://doi.org/10.1016/0022-2364(86)90391-4).
- [127] P.B. Ishai, M.S. Talary, A. Caduff, E. Levy, Y. Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: a review, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2013) 102001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/10/102001>.
- [128] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 054112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.054112>.
- [129] R. Tärneberg, B.-E. Mellander, Ion transport in high temperature rotator phase solid electrolytes, *Solid State Ionics* 98 (1997) 175–183. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00096-9).
- [130] B. Ziółtek, Electrical conductivity of molten mixtures: Na₂O-SiO₂-Cu₂O and CaOSiO₄-Al₂O₃-B₂O₃-Cu₂O, *Pol. J. Chem.* 70 (1996) 1066–1076.
- [131] T. Pfeiffer, Viscosities and electrical conductivities of oxidic glass-forming melts, *Solid State Ionics* 105 (1998) 277–287. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00475-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00475-X).
- [132] W.C. Hasz, C.T. Moynihan, Transport Properties of ZrF₄-Based Melts, *Materials Science Forum* 67–68 (1991) 555–562. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.67-68.555>.
- [133] Y. Bottinga, P. Richet, A. Sipp, Viscosity regimes of homogeneous silicate melts, *American Mineralogist* 80 (1995) 305–318. <https://doi.org/10.2138/am-1995-3-412>.
- [134] M.H. Cohen, G.S. Grest, Liquid-glass transition, a free-volume approach, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1077–1098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.1077>.
- [135] F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data, *The Journal of Chemical Physics* 104 (1996) 2043–2055. <https://doi.org/10.1063/1.470961>.
- [136] R.F. Lancelotti, A.C.M. Rodrigues, E.D. Zanotto, Structural relaxation dynamics of a silicate glass probed by refractive index and ionic conductivity, *Journal of the American Ceramic Society* 106 (2023) 5814–5821. <https://doi.org/10.1111/jace.19285>.
- [137] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Effect of composition on ionic transport in SiO₂-B₂O₃-Na₂O glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2731–2736. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.058>.
- [138] I. Polyakova, The regularities of metastable immiscibility in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system: Lower- and upper-temperature boundaries, *Glass Phys Chem* 23 (1997) 45–57.
- [139] J. Bischof, B.E. Warren, X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass, *Journal of the American Ceramic Society* 21 (1938) 287–293. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1938.tb15777.x>.
- [140] R. Knoche, D.B. Dingwell, F.A. Seifert, S.L. Webb, Non-linear properties of supercooled liquids in the system Na₂O-SiO₂, *Chemical Geology* 116 (1994) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90154-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90154-6).
- [141] J.-L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes?, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149–157. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00052-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00052-5).
- [142] A. Grandjean, M. Malki, V. Montouillout, F. Debruycker, D. Massiot, Electrical conductivity and ¹¹B NMR studies of sodium borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1664–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.007>.
- [143] M. Boora, S. Malik, V. Kumar, M. Bala, S. Arora, S. Rohilla, A. Kumar, J. Dalal, Investigation of structural and impedance spectroscopic properties of borate glasses with high Li⁺ concentration, *Solid State Ionics* 368 (2021) 115704. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115704>.

- [144] A. Cachot, L. del Campo, L. Cosson, S. Ory, E. Veron, M. Malki, Highlighting amorphous phase separation process on cooling borosilicate melts using impedance spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 641 (2024) 123155. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123155>.
- [145] R.B. Nuernberg, T.S. Bello, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, Non-stoichiometric crystallization of $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ glasses: Residual glass composition from ionic conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 510 (2019) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.022>.
- [146] L. Pereira, Y. Linard, F.B. Wadsworth, J. Vasseur, K.-U. Hess, R. Moretti, D.B. Dingwell, D.R. Neuville, The rheological response of magma to nanolitisation, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 448 (2024) 108039. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2024.108039>.
- [147] F. Cáceres, K.-U. Hess, M. Eitel, M. Döblinger, K.N. McCartney, M. Colombier, S.A. Gilder, B. Scheu, M. Kaliwoda, D.B. Dingwell, Oxide nanolitisation-induced melt iron extraction causes viscosity jumps and enhanced explosivity in silicic magma, *Nat Commun* 15 (2024) 604. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44850-x>.
- [148] M. Tomozawa, V. McGahay, J.M. Hyde, Phase separation of glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 123 (1990) 197–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90785-K](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90785-K).
- [149] S. Sen, Dynamics in inorganic glass-forming liquids by NMR spectroscopy, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 116 (2020) 155–176. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2019.11.001>.
- [150] S. Bordier, Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires : application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoides, These de doctorat, Aix-Marseille, 2015. <https://theses.fr/2015AIXM4339> (accessed August 6, 2024).
- [151] Ing.I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, John Wiley & Sons, Ltd, 1995. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527619825.ch12a> (accessed August 6, 2024).
- [152] Á.W. Imre, S. Voss, H. Mehrer, Ionic conduction, diffusion and glass transition in $0.2[\text{XNa}_2\text{O} \cdot (1-\text{X})\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$, *Journal of Non-Crystalline Solids* 333 (2004) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.050>.
- [153] M. Micoulaut, G.G. Naumis, Glass transition temperature variation, cross-linking and structure in network glasses: A stochastic approach, *EPL* 47 (1999) 568. <https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00427-7>.
- [154] G.H. Beall, L.R. Pinckney, Nanophase Glass-Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 5–16. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x>.
- [155] Q. Zhang, L.R. Jensen, R.E. Youngman, T. To, T. Du, M. Bauchy, M.M. Smedskjaer, Influence of phase separation microstructure on the mechanical properties of transparent modifier-free glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 595 (2022) 121806. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121806>.
- [156] T. Vasilevskaya, Evolution of the heterogeneous structure of model sodium silicate glasses during binodal decomposition: X-ray small-angle scattering investigation, *Physics of the Solid State* 56 (2014) 771–779. <https://doi.org/10.1134/S1063783414040350>.
- [157] Y. Tomioka, S. Sukenaga, N. Saito, K. Nakashima, Phase Separation Behavior and Coloring of Coating Glasses for Sanitary Ware, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 18 (2011) 112021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/11/112021>.
- [158] M. Tomozawa, Compositional Changes as Evidence for Spinodal Decomposition in Glass, *Journal of the American Ceramic Society* 61 (1978) 444–447. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09356.x>.
- [159] M. Megdiche, C. Perrin-pellegrino, M. Gargouri, Conduction mechanism study by overlapping large-polaron tunnelling model in SrNiP_2O_7 ceramic compound, *Journal of Alloys and Compounds* 584 (2014) 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.021>.
- [160] M. Malki, C.M. Hoo, M.L. Mecartney, H. Schneider, Electrical Conductivity of Mullite Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 1923–1930. <https://doi.org/10.1111/jace.12867>.
- [161] B.K. Maji, H. Jena, R. Asuvathraman, Electrical conductivity and glass transition temperature (T_g) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 434 (2016) 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.008>.
- [162] C. Bessada, E.M. Anghel, ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , and ^{19}F NMR Study of Solid and Molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3884–3890. <https://doi.org/10.1021/ic026074o>.
- [163] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 321 (2003) 157–168. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00160-1).

- [164] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O^- units at high temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids* 321 (2003) 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5).
- [165] A.A. Osipov, L.M. Osipova, Structure of glasses and melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system from high-temperature Raman spectroscopic data: II. Superstructural units in melts, *Glass Phys Chem* 35 (2009) 132–140. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020023>.
- [166] K.I. Chatzipanagis, N.S. Tagiara, E.I. Kamitsos, N. Barrow, I. Slagle, R. Wilson, T. Greiner, M. Jesuit, N. Leonard, A. Phillips, B. Reynolds, B. Royle, K. Ameku, S. Feller, Structure of lead borate glasses by Raman, ^{11}B MAS, and ^{207}Pb NMR spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 589 (2022) 121660. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121660>.

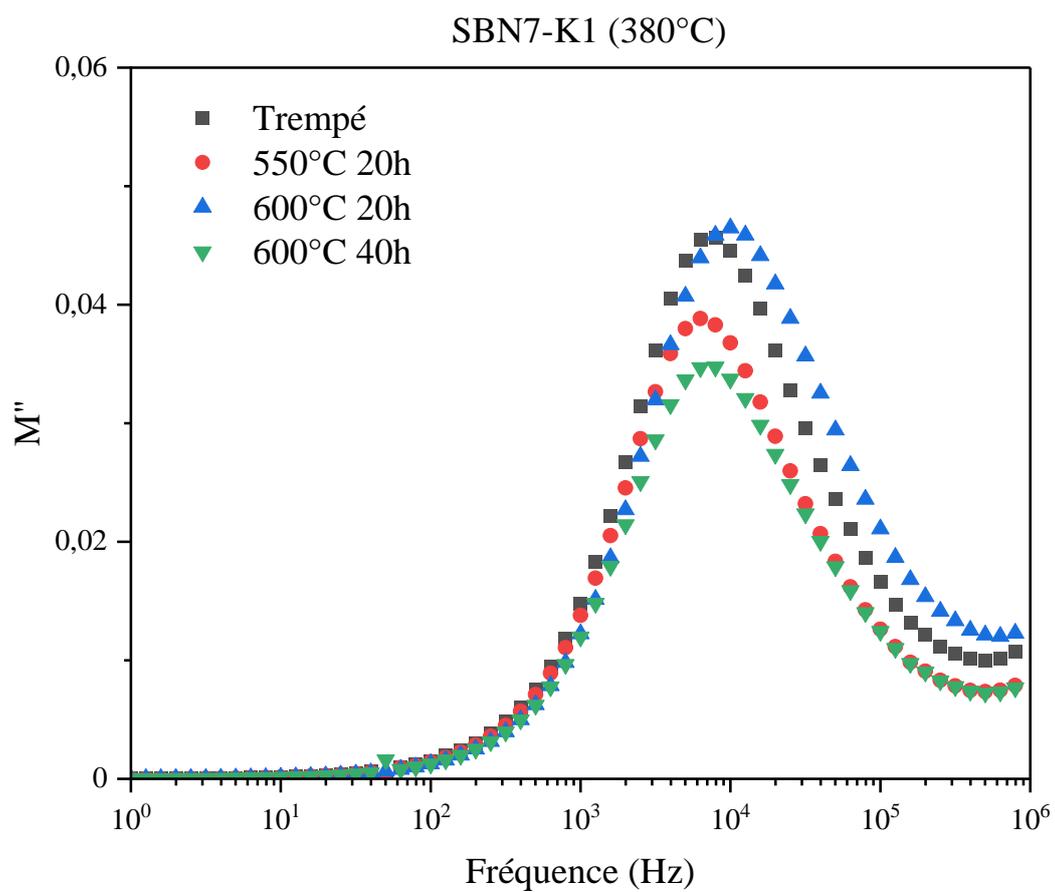
Annexes

Annexe 1 : Spectre 2D RMN ^{11}B MQ-MAS de l'échantillon BN35 à température ambiante.



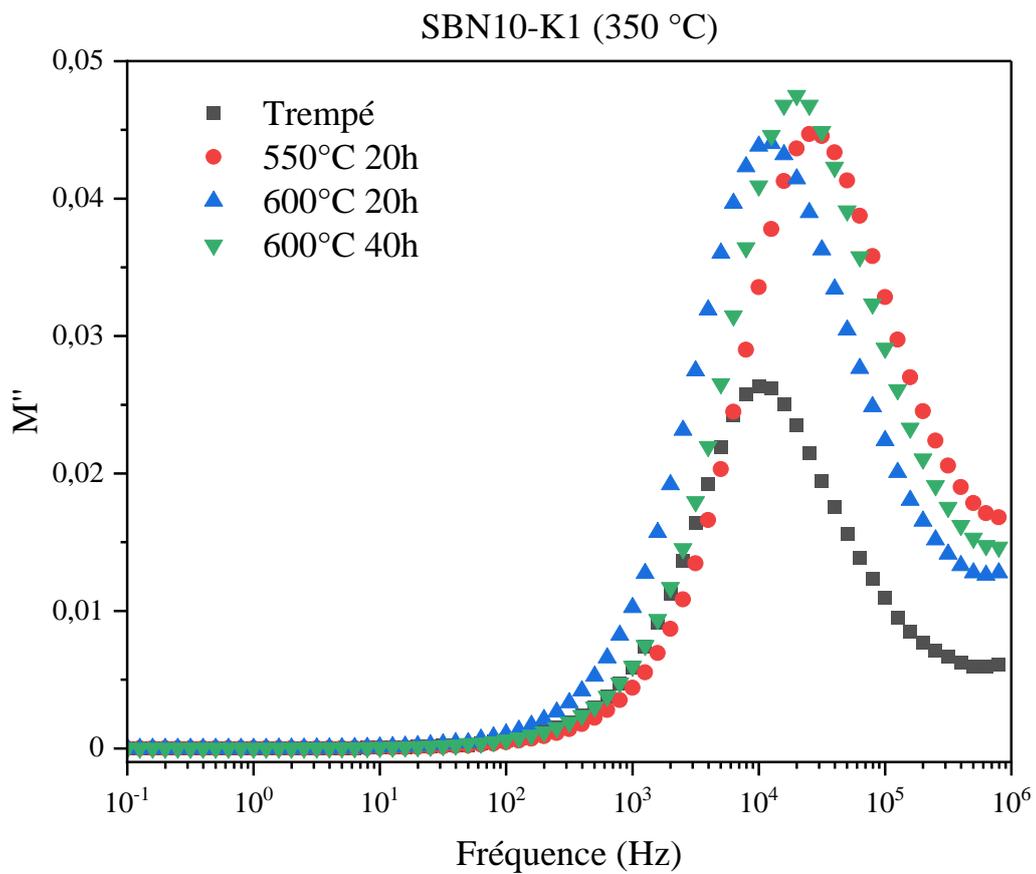
Annexe 1 - Spectre 2D RMN ^{11}B MQ-MAS de l'échantillon BN35 à température ambiante.

Annexe 2 : Partie imaginaire du module électrique en fonction de la fréquence des échantillons SBN7-K1 trempé et recuits.



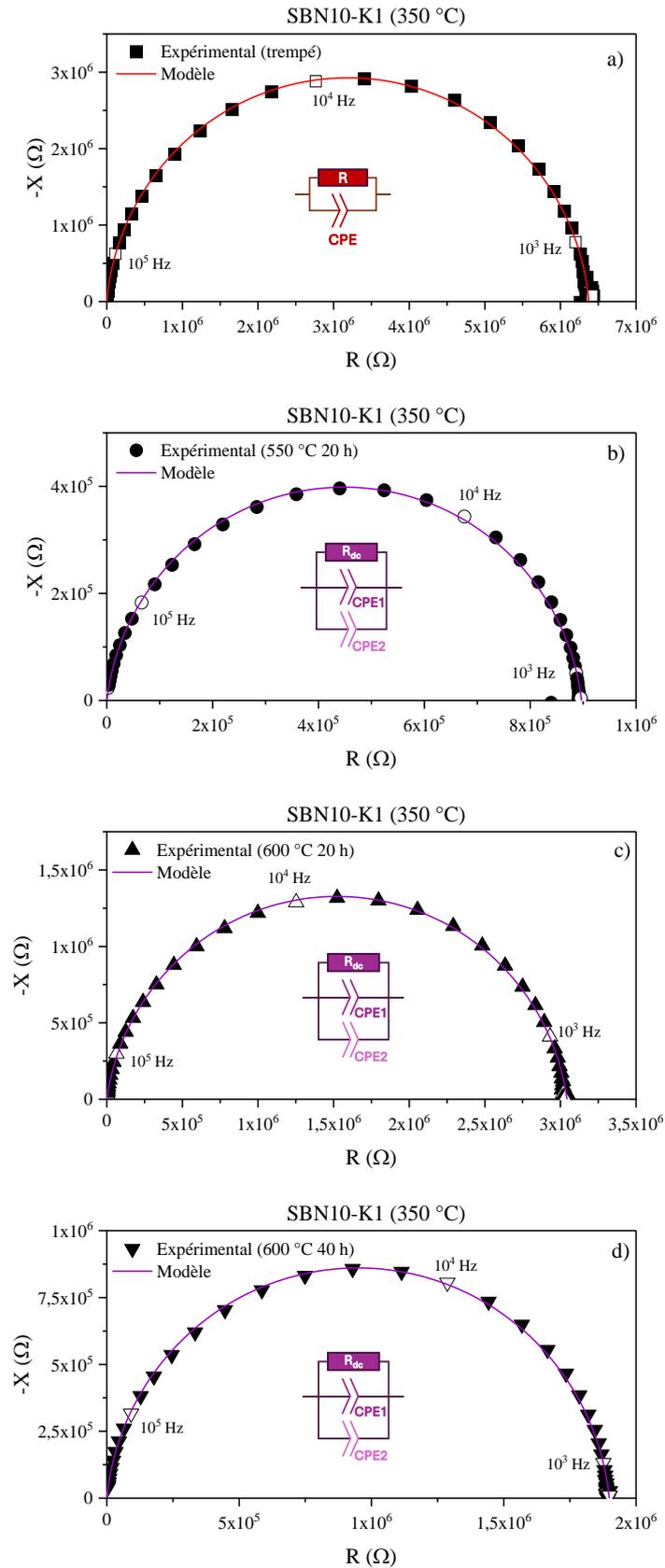
Annexe 2 - Partie imaginaire du module électrique M'' en fonction de la fréquence à 380 °C pour les verres SBN7-K1.

Annexe 3 : Partie imaginaire du module électrique en fonction de la fréquence des échantillons SBN10-K1 trempé et recuits.



Annexe 3 - Partie imaginaire du module électrique M'' en fonction de la fréquence à 350 °C pour les verres SBN10-K1.

Annexe 4 : Diagrammes de Nyquist simulés des échantillons SBN10-K1 trempé et recuits.



Annexe 4 - Diagrammes de Nyquist des échantillons SBN10-K1 a) trempé, b) recuit à 550 °C pendant 20 h, c) à 600 °C pendant 20 h et à 600 °C pendant 40 h, ajustés avec des circuits électriques équivalents. Les symboles vides représentent les mesures d'impédance obtenues à une décade.



Highlighting amorphous phase separation process on cooling borosilicate melts using impedance spectroscopy

Arthur Cachot^{*}, Leire del Campo, Lionel Cosson, Sandra Ory, Emmanuel Veron, Mohammed Malki

CNRS, CEMHTI UPR 3079, Université Orléans, F-45071 Orléans, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Ionic conductivity
High temperature
Binodal/spinodal phase separation
Critical demixing temperature

ABSTRACT

Four samples of sodium borosilicate glasses of composition $(100 - x)(\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3) - x\text{Na}_2\text{O}$ with $x = 4, 7, 10$ and 25 mol% were synthesized and studied in a wide temperature range (up to 1673 K) using impedance spectroscopy, from the molten to the solid states. During melt cooling of three compositions ($x = 4, 7$ and 10), a clear transition was observed on the conductivity behavior at a critical temperature ($T_{\text{crit}} \approx 973$ K), highlighting the onset of an amorphous phase separation, in agreement with both Differential Scanning Calorimetry thermograms and literature. The amorphous nature of the phase separated samples was verified by in situ X-Ray Diffraction measurements performed under the same thermal conditions. Furthermore, Scanning Electron Microscopy micrographs taken on these three samples at room temperature after the impedance measurement confirmed the presence of two different phases, whose size and morphology vary with composition. As expected, the $x = 25$ sample did not show phase separation and remained homogeneous down to room temperature.

1. Introduction

Sodium borosilicate (SBN) glasses are widely used in the industry due to their optimal mechanical and chemical properties, and are the main oxides within the composition of the R7T7 nuclear glasses used for the vitrification of high-level nuclear waste in France [1]. For compositions with low sodium content, this ternary system is known to undergo amorphous phase separation (APS) phenomena which occur between the glass transition temperature (T_g) and a critical demixing temperature (T_{crit}) [2–4]. Depending on the initial composition and thermal history, APS may either be spinodal, with two interconnected continuous phases, or binodal, occurring by a nucleation-growth process with dispersed nodules in a glassy matrix.

The APS finds many applications in different fields, such as opalescent glasses used in optical devices [5], or to tailor the size, morphology, position and composition of crystals in glass-ceramics [6]. They are also employed to produce porous glasses obtained by acid etching of the most soluble phase; these porous glasses can be used either as filters, in the biomedical area, or to produce almost pure silica glasses at low temperatures (Vycor®) after a densification of the remaining (not etched) phase [7,8]. On the other hand, unwanted APS can lead to various problems during the elaboration of glasses as it modifies the

homogeneity, composition and physical properties of the melt, and therefore the quality of the final product. In nuclear glasses for example, some elements present in the nuclear waste increase the tendency of the glass melt to undergo phase separation, leading to the emergence of secondary phases that are less durable and are no longer able to efficiently retain radioactive elements [9]. Thus, it is crucial to properly detect the onset of this unwanted phase separation during the cooling of the melt in order to control the process and avoid these problems.

The APS in glasses is usually studied using microscopic techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) [10–12], or spectroscopic ones such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Raman, etc. More recently, phase separation was evidenced on SBN melts containing MoO_3 using viscosimetry technique [13,14]. Furthermore, TEM observations coupled with viscosity calculations [15] allowed the authors to interpret the behavior change in viscosity as a function of the temperature and the composition. However, some of these techniques require expensive equipment, difficult sample preparation or are not suitable to continuously measure melt properties under a given temperature [16].

Impedance spectroscopy (IS) is an alternative technique that is relatively easy to use over a wide temperature range, in both in situ and

^{*} Corresponding author.

E-mail address: arthur.cachot@cnrs-orleans.fr (A. Cachot).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123155>

Received 13 May 2024; Received in revised form 19 July 2024; Accepted 25 July 2024

Available online 27 July 2024

0022-3093/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

ex situ experiments. Recently, the analysis of conductivity measurements were used to estimate the composition of residual glasses in different $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ glass-ceramics in the solid state [17], or to obtain the bubble fraction of a complex borosilicate melt doped with cerium oxide [18]. It is therefore possible to use IS to obtain information on APS because it is a technique which is very sensitive to small variations of composition involving charge carriers movement. In the literature, most of impedance studies of demixed glasses have been performed *ex situ* on heat treated glasses, from room temperature up to relatively low temperatures (at most near T_{crit}) [19,20], or *in situ* on samples that had been annealed at temperatures slightly below or above T_g to induce phase separation [21]. The later work highlighted the presence of phase separation in the annealed glasses with an increase (resp. decrease) of conductivity with time above (resp. below) T_g . These studies on unmixed glasses can however be an issue to describe early stage phase separation since some compositions were reported to already be heterogeneous (at least at nanoscale) even with rapid quenching techniques [22,23]. In this regard, impedance characterization from the homogeneous melt can give precious information about the first steps of phase separation.

In the present work, the electrical properties of the SBN ternary system are studied in a very large temperature range from the molten state (up to 1673 K) to the glassy state below T_g as a function of composition, temperature and frequency. It will be shown that this technique is able to highlight *in situ* APS phenomena during cooling of the melt in agreement with Differential Scanning Calorimetry (DSC) performed on samples in the same thermal conditions. As far as we know, this is the first time that APS has been reported on cooling the melt using impedance spectroscopy in such a large temperature range. To complete the study, *in situ* X-Ray Diffraction (XRD) was performed to ensure that no crystallization took place during the melt cooling process, and SEM micrographs from glass samples collected after IS measurements were made to observe the resulting microstructure. This study could lead to further understanding the early stages of phase separation and proposes a new way to easily estimate the critical demixing temperature.

2. Materials and methods

2.1. Samples

Four different compositions of sodium borosilicate (SBN) glasses were studied (see Fig. 1 and Table 1), henceforth named SBNx, where x is the Na_2O mol% content; the $K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ ratio has been maintained constant and equal to 1. Except for SBN25 which stands as our “homogeneous” reference, the three other samples are comprised within the immiscibility region [2,7] (Fig. 1) of the SBN ternary diagram, and thus are likely to undergo phase separation.

Appropriate quantities of silicon (IV) oxide powders (Chempur, 99,9 %), boric acid powders (Thermo Scientific, 99,99 %) and sodium carbonate powders (Thermo Scientific, 99,95 %) were mixed and ground together to obtain homogeneous precursors. For impedance measurements, the powder was put in a Pt-Rh crucible (40 mm height and 38 mm diameter) inside an external muffle furnace and maintained for about 1 h at temperatures (T_{prep}) between 1473 K and 1673 K depending on composition. Subsequently, the crucible was brought down to room temperature by natural cooling inside the muffle furnace and then finally placed in the IS tubular furnace for impedance characterization. For DSC and XRD measurements, the melts were prepared in the same way in smaller crucibles (29 mm height and 25 mm diameter) then poured on a steel plate for faster cooling. The quenched glasses were finely grounded, and the obtained powders were used to carry out both XRD and DSC experiments. All resulting glasses were optically

Table 1

Nominal composition (mol%) of studied samples and their temperature of preparation (T_{prep}).

Samples	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	T_{prep} (K)
SBN4	48	48	4	1673
SBN7	46,5	46,5	7	1473
SBN10	45	45	10	1573
SBN25	37,5	37,5	25	1573

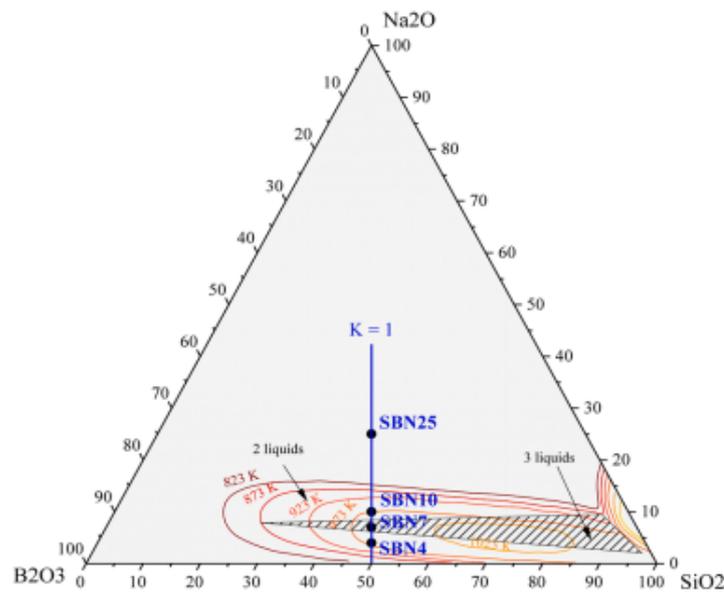


Fig. 1. (Color online) $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN) ternary phase diagram with the amorphous phase separation region (represented by the isotherms) made up from the work of Haller et al. [2].

transparent and homogeneous to the naked eye.

2.2. Electrical impedance measurements

The complex electrical impedance of the samples was measured by impedance spectroscopy (IS) using a homemade set-up based on the 4-electrode system (Fig. 2) [24]. This configuration allows mitigating electrode polarization (EP) phenomena at low frequencies and high temperatures as compared to the classical 2-electrode method [25]. Crucible containing glass was heated in the central and homogeneous zone of a vertical furnace up to T_{prep} and then the Pt-Rh electrodes were dipped into the melt at 8 mm depth using a micrometer pitch. Impedance measurements were then carried out from high temperature (T_{prep}) to room temperature at a cooling rate of 5 K/min (deemed sufficient to allow APS while hindering crystallization) in the frequency range 1 Hz–1 MHz with a sinusoidal electrical voltage of 0.5 V in amplitude. A Solartron SI1260 impedance/gain-phase analyzer was used, and frequency sweeps lasting 47 s were acquired every 30 s using a LabView home-made program. The temperature was measured with a type B thermocouple placed just above the surface melt. Two measurement cycles were carried out for each sample to ensure data reproducibility.

After experiments, all glasses were opaque (white color), apart from the SBN25 sample, which was optically transparent, in agreement with the fact that this reference sample remains homogeneous and in the glassy state [2].

The impedance Z^* of the sample is a complex value where the real part $Z' = R$ corresponds to the resistive properties and the imaginary part $Z'' = X$ to the capacitive and inductive properties.

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (1)$$

Determining the complex conductivity (σ^*) from the impedance measurements (see Equation 2) requires knowing the geometrical factor of the cell (f_{geo}), which is obtained before each series of measurement by a calibration with a KCl solution of known conductivity at room temperature [26]. The uncertainty on the measured conductivity, mainly due to the dilatation phenomena of the electrode system and the sample itself, is estimated to be less than 5 % in the studied temperature range.

$$\sigma^* = \frac{f_{\text{geo}}}{Z^*} = \sigma' + j\sigma'' \quad (2)$$

In the case of oxide glasses, Z^* is frequency dependent and can be separated into a constant value (R_{dc}), which corresponds to a long-range hopping mechanism in the glassy network, and a frequency dependent part that arises at high frequency, which is due to charge carriers confined inside potential wells and that are mobile over short distances [27]. The direct electrical conductivity (σ_{dc}) is then simply determined

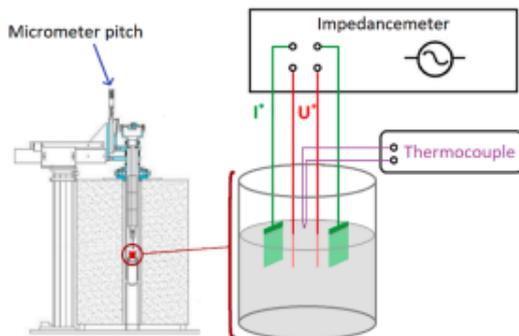


Fig. 2. (Color online) Schema of the 4-electrode set-up used for IS measurements on cooling melts (the magnified view represents the electrodes dipped into the melt).

by the following relationship:

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{f_{\text{geo}}}{R_{\text{dc}}} \quad (3)$$

For this set-up, the lower limit of the conductivity that can be measured is about 5.10^{-6} S/cm.

2.3. DSC measurements

Samples were analyzed by DSC using a SETARAM Multi HTC 1600 instrument. Measurements were performed on ~ 450 mg of powder placed in a Pt-Rh crucible heated up to 1473 K with a heating rate of 5 K/min under argon (20 ml/min) followed by a cooling step with the same rate. This value of 5 K/min has been chosen in order to compare thermal properties (DSC) and electrical properties (IS) of samples under the same thermal conditions, although characteristic temperatures given by DSC measurements are usually taken during heating by convention. Moreover, glass transition temperature (T_g) was determined using the maxima of the heat flux derivative and therefore does not necessarily correspond to the “conventional” glass transition (at 10^{12} Pa.s) [3,7]. Hereafter, $T_{\text{x,DSC}}$ will refer to the temperatures measured by DSC on the cooling stage, and $T_{\text{x,IS}}$ will refer to the temperature measured during IS measurements. The DSC instrument is temperature calibrated using the method of melting pure metal standards (Al at 933 K, Ag at 1235 K, Au at 1337 K), with an operational reproducibility of ± 1 K.

2.4. XRD *in situ* measurements

In situ high temperature XRD was performed under air using an HTK1200N Anton Paar furnace and a Vantec detector, in Bragg-Brentano geometry. Powders were placed in a platinum-lined corundum sample holder. Data were collected from 623 K up to 1473 K and then on cooling using a 50 K step, an angular range of $17.5\text{--}65^\circ$ (2θ) with a 0.024° step and counting time of 0.5 s/step. After measurements, all the melted powders did not cover the entire sample holder surface leading to parasite contributions from the corundum and/or the platinum. Thus, small peaks may appear in the diffraction patterns due to these contributions. Diffraction patterns are shown in the Supplementary Materials (Fig. S1 to S4).

2.5. SEM characterization

Glass cylinders of samples following IS measurements were drilled out directly from the crucible, cut into small discs (10 mm height and 10 mm diameter) and embedded in epoxy resin. Since some samples are sensitive to water, they were polished using propan-2-ol and stored in a desiccator; they were finally carbon coated (15–20 nm) under vacuum, then immediately characterized to avoid prolonged exposure to air humidity. Faces probed by SEM were taken from the middle of the cylinder to obtain a representative image of the glass at electrodes level. Microstructural analysis was carried out with a IT800SHL JEOL Scanning Electron Microscope (FEG SEM) equipped with SSD Ultim Max 100mm2 detector (EDS Oxford system) under a 20 kV electron beam.

3. Results

In this section, we will first present the experimental results of the SBN25 sample used as a reference that, according to the bibliography, does not undergo phase separation. The electrical properties of the three other samples (SBN4, SBN7 and SBN10) subjected to APS will be presented in a second time. All IS experiments have been performed in a large temperature range going from the molten state (T_{prep}) to the solid state below T_g .

3.1. Reference homogeneous sample (SBN25)

3.1.1. Frequency dependence

It is well known that, at a given temperature, electrical impedance is frequency dependent for ionic conductors [27,28]. Fig. 3 shows the evolution of the real part of electrical conductivity (σ') as a function of the frequency of the SBN25 reference sample for some selected temperatures from the molten to the solid state. The curves exhibit a more or less extended plateau in the central frequency region (indicated by dashed horizontal lines), corresponding to the static conductivity (σ_{dc}) related to the long-distance migration of sodium cations in the network. As observed, the static conductivity increases with temperature by about 4 orders of magnitude in the studied temperature range. The decrease of σ' at low frequency, whose magnitude increases with temperature, is associated to the so-called electrode polarization (EP) phenomenon [29] due to accumulation of charge carriers on electrode surfaces. This contribution is extrinsic to the sample and is well acknowledged in ionic conductors with blocking electrodes. At low temperature ($T < 823$ K), σ' exhibits a frequency dependent (or dispersive) region shifting toward higher frequencies when the temperature increases, and it is no longer observable for $T > 823$ K. As mentioned above, the dispersive behavior results from the localized movement of Na^+ cations along neighboring sites. At high temperature, the mobility of charge carriers is so fast that the dispersive region falls outside the impedance meter's measuring frequency range (> 1 MHz). Finally, the decrease of σ' observed at high frequency for the highest temperatures ($T > 1173$ K) corresponds to the inductive part of the complex impedance, and it is generated by wires and electrodes used to connect the measuring cell to the impedance meter [25].

Nyquist (or Cole-Cole) plot gives a more complete and accurate representation of the electrical properties of ionic conductors. In this plot, the opposite of the imaginary part ($-X$) of the complex impedance is plotted versus the real part (R) as shown in Fig. 4 for the SBN25 sample at the same temperatures shown in Fig. 3. The left semi-circle (at low temperatures, Fig. 4a)) corresponds to the dispersive or relaxation phenomena, while the right one represents the residual electrode polarization effect. Moreover, the intercept of the curve with the x-axis (where the imaginary part X is null) gives the value of the direct resistance R_{dc} related to the static conductivity by the relationship given in Equation 3. The resulting direct (or static) conductivity value is in agreement with the value of the plateau of the real part of the conductivity (dashed horizontal lines in Fig. 3). Above 873 K (Fig. 4b)), relaxation is barely visible, and at higher temperatures ($T > 1173$ K, Fig. 4c)), the inductive phenomena represented by the vertical part of

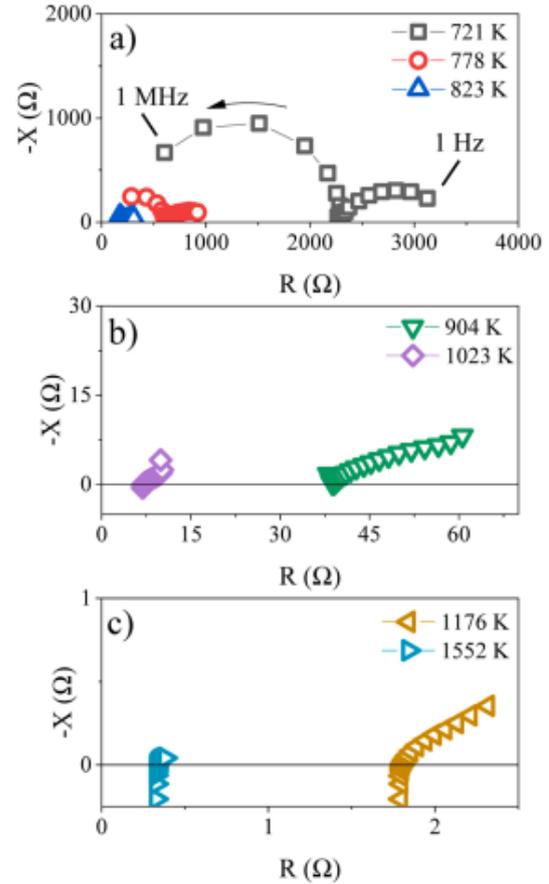


Fig. 4. (Color online) a), b), c) Nyquist plots (opposite of the imaginary part of the complex impedance as a function of its real part) for some temperatures for the SBN25 sample. The arrow in a) indicates the direction of increasing frequency.

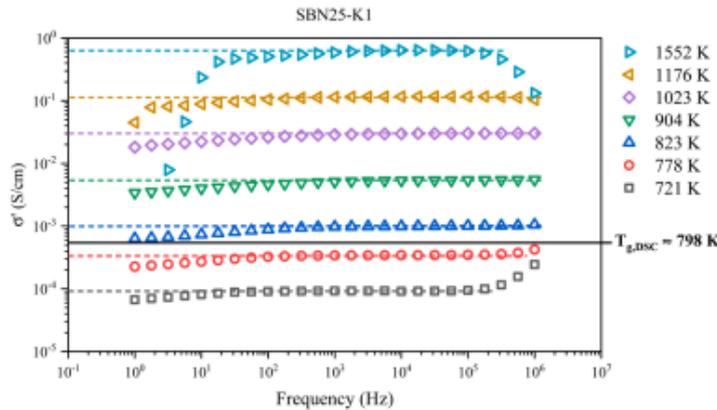


Fig. 3. (Color online) Real part of complex conductivity vs. frequency of the SBN25 sample for some selected temperatures from the molten to the solid state. The dashed lines indicate the static conductivity (σ_{dc}) values corresponding to each temperature. The black line indicates σ_{dc} value at $T_{g,isc}$.

the curve where $-X$ is negative become predominant in the electrical response due to the small values of the melt impedance [30].

3.1.2. Temperature dependence

As already mentioned in the introduction, the SBN25 sample was chosen as a reference because it lies far from the immiscibility region in the SBN ternary diagram (Fig. 1). In addition, due to its high sodium content, the melt is relatively conductive allowing determination of σ_{dc} in a large temperature range. Fig. 5 represents the evolution of σ_{dc} as a function of temperature in an Arrhenius plot, where two behaviors can be observed:

- at low temperature (LT), the experimental points follow a straight line indicating that the conductivity can be fitted with the Arrhenius law:

$$\sigma_{dc}T = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \tag{4}$$

where A is a pre-exponential factor, E_a the activation energy and k_B the Boltzmann constant. In this temperature region, the electrical conductivity is ensured by the movement of the sodium cations in a glassy network considered as “frozen” because its relaxation time is considerably higher than the relaxation time of the alkali cations [31]. Note that in Equation 4, the expression $\sigma_{dc}T$ has been chosen for the Arrhenius law (instead of σ_{dc} used by some authors) because this formula has a theoretical justification based on Nernst-Einstein equation (for more details, see Nuernberg et al. [32]).

- at high temperature (HT), the conductivity deviates from the straight line and increases faster than the rise predicted by the Arrhenius law. In the molten state, the migration of Na^+ cations is enhanced by the movement of the glassy network. This cooperative conduction mechanism is usually fitted with the phenomenological VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) law [24,33,34]:

$$\sigma_{dc}T = A_{VFT} \exp\left(-\frac{E_{VFT}}{k_B(T - T_0)}\right) \tag{5}$$

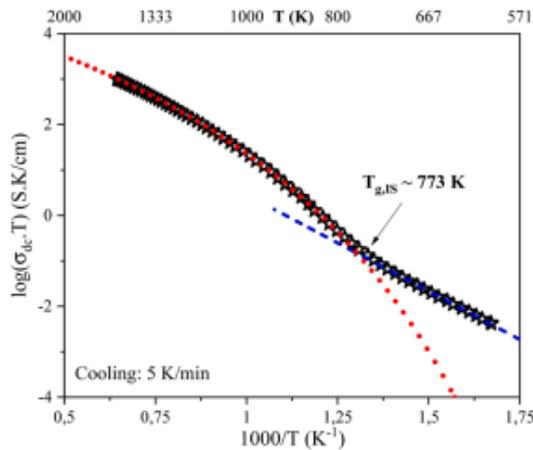


Fig. 5. (Color online) Plot of $\ln(\sigma_{dc}T)$ vs. $1000/T$ for the SBN25 sample (black stars: experimental data, red dotted line: VFT law fit, blue dashed line: Arrhenius law fit). The intersection between these two fits corresponds to $T_{g,IS}$.

where A_{VFT} , E_{VFT} and T_0 are the pre-exponential factor, the pseudo-activation energy, and the ideal temperature (such that $T_0 < T_g$) respectively. The transition between the two regimes (Arrhenius and VFT) occurs at the glass transition temperature $T_{g,IS} \approx 773$ K as measured by impedance spectroscopy.

To identify the region where the VFT law is valid, Equation 5 is first linearized using its derivative, whose graph versus the temperature T is presented in Fig. 6a).

$$\left(\frac{d}{dT} \ln(\sigma_{dc}T)\right)^{-12} = (T - T_0) \cdot \sqrt{\frac{k_B}{E_{VFT}}} \tag{6}$$

Thus, the curve $\left(\frac{d}{dT} \ln(\sigma_{dc}T)\right)^{-12}$ versus T (K) follows a straight line in the validity temperature region of the VFT law.

The derivative in Fig. 6a) shows a linear behavior from 1473 to ca. 870 K leading to $T_0 \approx 405$ K; this value corresponds to the intercept of the red dotted line with the x-axis. We can also notice that the extrapolation of the low temperature part of the curve (blue dashed line in the insert of Fig. 6a)) passes approximately through the origin confirming the Arrhenius low temperature behavior with $T_0 = 0$ K mentioned above. It is also interesting to note that both regimes (Arrhenius and VFT) are separated by an interval of temperature of ca. 170 K, which includes $T_{g,IS}$. Moreover, the glass transition temperature estimated from the conductivity curve ($T_{g,IS} \approx 773$ K) is consistent with the one measured by DCS ($T_{g,DSC} \approx 798$ K) under the same thermal conditions (Fig. 6b) & c).

Finally, DSC thermogram shows no exothermic event linked to crystallization on cooling the SBN25 sample. This statement is confirmed by the absence of peaks on the *in-situ* diffraction patterns taken from 1473 down to 623 K (Supplementary Materials, Fig. S1), aside from the sample holder (corundum + Pt lining) contribution as mentioned before. This confirms the amorphous nature of the sample in this temperature range.

3.2. Composition dependence

The effect of composition on conductivity is shown in Fig. 7 where the curves for the different studied compositions are plotted together in the Arrhenius coordinates. As expected, at a given temperature, the conductivity increases with the amount of Na_2O oxide because, in this ionic system, the conductivity is monitored by the migration of the alkali cations Na^+ in the borosilicate network [35]. When comparing the evolution of the different curves, it is important to note the clear appearance of a shoulder ca. 973 K during cooling of the SBN7 et SBN10 melts leading to another nonlinear region between ca. 973 and ca. 793 K. Below 793 K, σ_{dc} follows again a linear evolution corresponding to an Arrhenius regime. Concerning the SBN4 sample, it is not obvious to see a new transition based on the evolution of the conductivity curve alone. This point will be addressed in the Discussion section.

SEM micrographs performed *post mortem* on the samples at room temperature after the conductivity measurements clearly show the presence of two phases for SBN4, SBN7 and SBN10 (Fig. 8a) to c)), while the SEM picture of the SBN25 sample shows, as expected, only an homogeneous glass (Fig. 8d)). In our case, a quantitative elementary analysis of each phase of the demixed glasses by EDS or WDS (Energy-dispersive or Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy) is hazardous; boron is a light element that is difficult to quantify, sodium tends to migrate under the electron beam due to its high mobility, and the probed volume is too important compared to the heterogeneities size, thus averaging measured compositions. However, given the fact that heavy elements back-scatter more electrons than lighter ones, we can assign the brighter phase to a silicium rich matrix, while the darker phase should be more abundant in sodium and boron.

For the three unmixed glasses (SBN4, SBN7 and SBN10), the characteristic size of both phases decreases with the initial amount of sodium

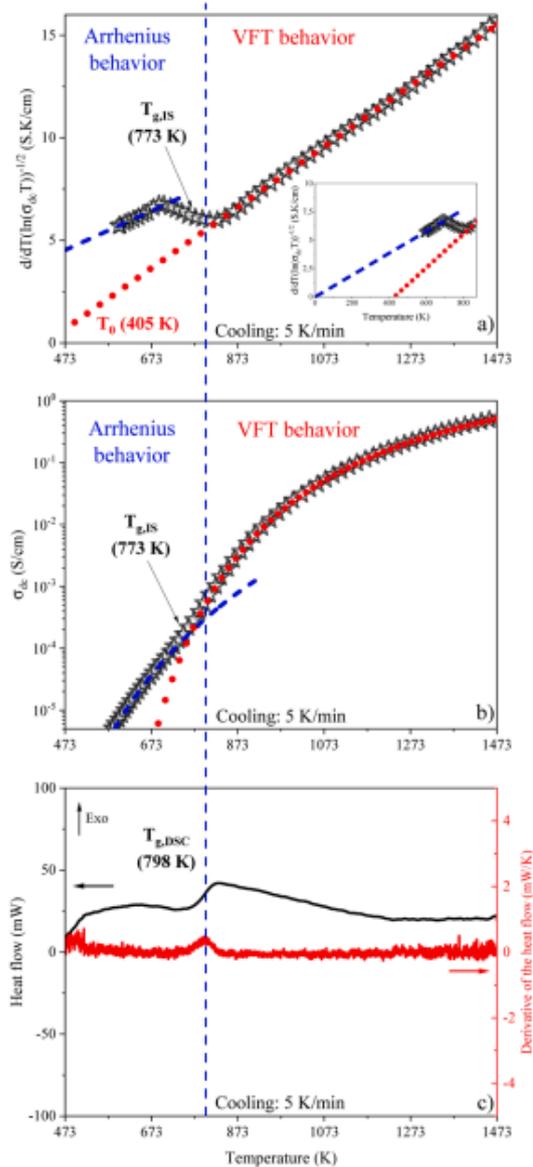


Fig. 6. (Color online) a) inverse square root of the derivative of $\ln(\sigma_{dc}T)$ vs. temperature (black stars: experimental data, red dotted & blue dashed lines: linear fits), the insert shows the extrapolation down to 0 K. b) Conductivity vs. temperature (black stars: experimental data, red dotted line: VFT law fit, blue dashed line: Arrhenius law fit), c) heat flow (black) and its derivative (red) measured by DSC vs. temperature of the SBN25 sample. The vertical blue dashed line corresponds to the T_g value determined by DSC (maximum of the derivative of the heat flow).

in the glass, from ca. 0.5 μm (SBN4, Fig. 8a) to ca. 0.1 μm (SBN10, Fig. 8c). In addition, SBN4 sample appears to exhibit a spinodal morphology with two interconnected phases, whereas SBN7 and SBN10 rather show a binodal phase separation where the Si-rich phase is isolated and dispersed in a rich-B/Na matrix.

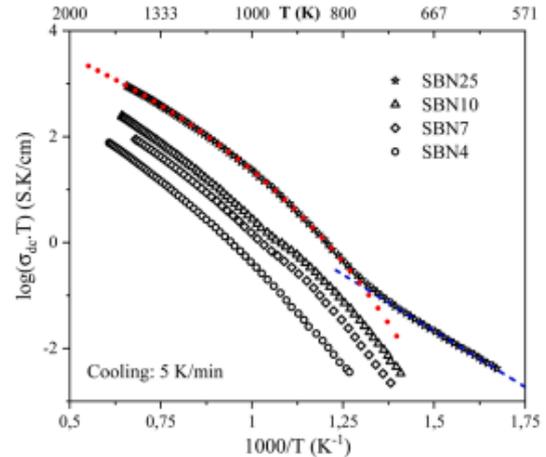


Fig. 7. (Color online) Evolution of $\log(\sigma_{dc}T)$ vs $1000/T$ for the studied samples in an Arrhenius plot. (black symbols: experimental data, red dotted line: VFT law fit for the SBN25 sample, blue dashed line: Arrhenius law fit for the SBN25 sample).

Regarding SEM micrographs as well as in situ XRD patterns of the phase separated glasses (see *Supplementary Information* Fig. S2, S3 and S4), it is clear that SBN4, SBN7 and SBN10 samples undergo amorphous phase separation during their slow cooling (5 K/min) from the molten state. Diffractograms only show a low intensity peak at 26° that disappears when cooling down the samples, and two peaks at 39° and 46° , attributed to the Pt lining and the corundum sample holder.

In the following section, we will discuss the electrical properties of the phase separated samples in correlation with their thermal properties as measured by DSC as well as their microstructure. This will allow us to suggest a qualitative approach to describe phase separation on cooling melts from impedance spectroscopy.

4. Discussion

In this section, the conductive behavior of the three samples (SBN4, SBN7 and SBN10) which fall within the immiscibility region (Fig. 1) will be discussed and compared to that of the SBN25 reference sample, which is known to remain homogeneous during heat treatments. As an example, the results will be detailed for the SBN10 sample, and then, the effect of the composition on the other melts will be presented in a second part.

4.1. Phase separated sample SBN10

As seen in the previous section, the SBN10 sample exhibits a clear shoulder in the conductivity evolution with the temperature ca. 983 K (Fig. 9a). Additionally, the plot of the inverse square root of the derivative of the direct conductivity versus temperature highlights two distinct linear regions corresponding to two VFT behaviors separated by a transition zone of ca. 70 K; thus, it is not possible to fit the conductive behavior with a unique VFT law for $T > T_g$. Hence, starting from the melt, the overall conductivity curve of this sample (Fig. 9b)) can be fitted by a first VFT law, henceforth VFT_{HT} (High Temperature with $T_{0,HT} \approx 495$ K), followed by a second one arriving after the shoulder, henceforth VFT_{LT} (Low Temperature with $T_{0,LT} \approx 360$ K), and finally an Arrhenius law at low temperature. The intersection between the VFT_{LT} (green solid line) and the Arrhenius law (blue dashed line) intersect occurs at ca. 788 K, and corresponds to a glass transition temperature, as seen for SBN25 sample. One can see that the conductivity values

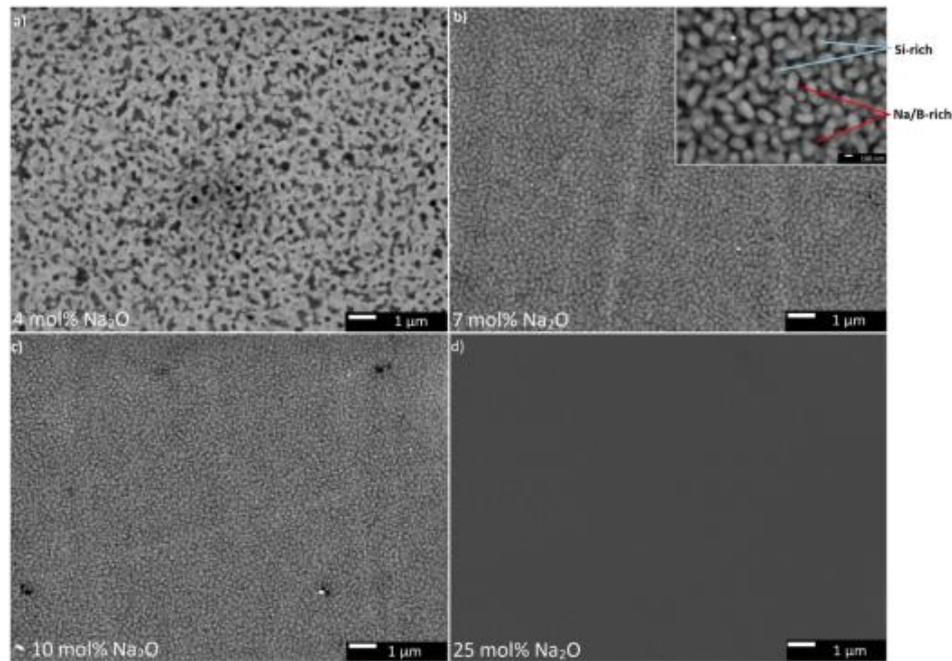


Fig. 8. Post mortem SEM micrographs of a) SBN4, b) SBN7, c) SBN10 and d) SBN25 samples at room temperature after IS measurements. Insert in b) corresponds to a magnified micrograph of SBN7 (Si-rich phase and Na/B-rich phase are highlighted). The light phase in a), b) and c) corresponds to a Si-rich phase, while the dark one corresponds to a Na/B-rich phase.

between 983 K and 788 K are underestimated by the VFT_{HT} fit (red dotted line).

We suggest that the transition between the two VFT laws appearing at the shoulder at ca. 983 K (henceforth called $T_{crit,IS}$) is due to the onset of phase separation taking place in the sample as a result of its “slow” cooling (5 K/min) during IS experiments. This VFT_{HT} / VFT_{LT} transition temperature is in good agreement with the isotherm of 973 K shown in the SBN phase diagram corresponding to APS as reported by Haller et al. [1] for this composition (see Fig. 1).

The SBN10 sample thermogram shown in Fig. 9c) highlights thermal events arising at temperatures close to those determined by conductivity measurements. The first one happening at around 968 K ($T_{crit,DSC}$) is an exothermic event, and according to what was suggested above, it corresponds to the critical demixing temperature taking place at 983 K in the conductivity curve. As said earlier, crystallization also exhibits an exothermic behavior, but XRD patterns displayed on *Supplementary Materials* (Fig. S2) show no visible diffraction peaks during cooling of the melt, confirming the amorphous nature of the phase separation (APS) and further strengthening our suggestion about the attribution of T_{crit} . Then, another small event appears at ca. 808 K, more visible on the derivative of the heat flux (red curve), which could correspond to the glass transition temperature measured by IS (ca. 788 K) (Fig. 9c)). Finally, DSC results show another event at around 723 K clearly corresponding to a glass transition, but this temperature value falls out of the measurement range of our impedancemeter, thus has not been detected in the conductivity curve. Hence, in the light of DSC and IS results, we suggest that two glass transitions (henceforth $T_{g1,DSC}$ (723 K) and $T_{g2,DSC}$ (983 K)/ $T_{g2,IS}$ (968 K)) take place and were observed in this system, in accordance with the fact that the two different compositions of SBN constituting the demixed glass have their own glass transition temperatures. Polyakova et al. studied the same system (SBN) using DSC and also observed one or two glass transition temperatures depending on the

composition and the heat treatment [22]. The slight difference between the characteristic temperatures given by both techniques (IS and DSC) can be explained by the fact that the glass transition as measured by DSC is related to the relaxation of the overall glass structure whereas IS follows the dynamics of charge carriers only, leading to close albeit different characteristic relaxation times [36].

Finally, we should clarify that DSC experiments were carried out under Ar while IS and XRD measurements were performed under air. In some cases, the atmosphere can play a role on the formation of secondary phases, especially in presence of multivalent elements [37]. However, to the best of our knowledge, the nature of the atmosphere has no impact on phase separation in this study as our system ($SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$) is free from such elements.

4.2. Effect of composition on phase separation

Following the same procedure as for SBN10, conductivity curves for SBN4 and SBN7 samples were fitted with two VFT laws on both sides of T_{crit} and an Arrhenius law at low temperature. The conductivity curves of the different compositions as well as their respective fits are plotted together in an Arrhenius plot in Fig. 10 and the corresponding fit parameters are given in Table 2.

All the VFT-VFT transition temperature values at T_{crit} estimated from the conductivity curves are in agreement with those determined from DSC measurements (Table 3) and are nearly composition independent ($T_{crit} \approx 983 \pm 10$ K). For the most resistive sample (SBN4), the shoulder is very discreet, yet visible on the derivative curve, and more particularly on the DSC thermograms. It is important to note that the transition temperatures at T_{crit} are in agreement with isotherms from Haller et al. [2], as the three studied compositions in the immiscibility region lie over (or near) the isotherm at 983 ± 10 K (Fig. 1).

Concerning pseudo activation energies (Table 2), although it is not

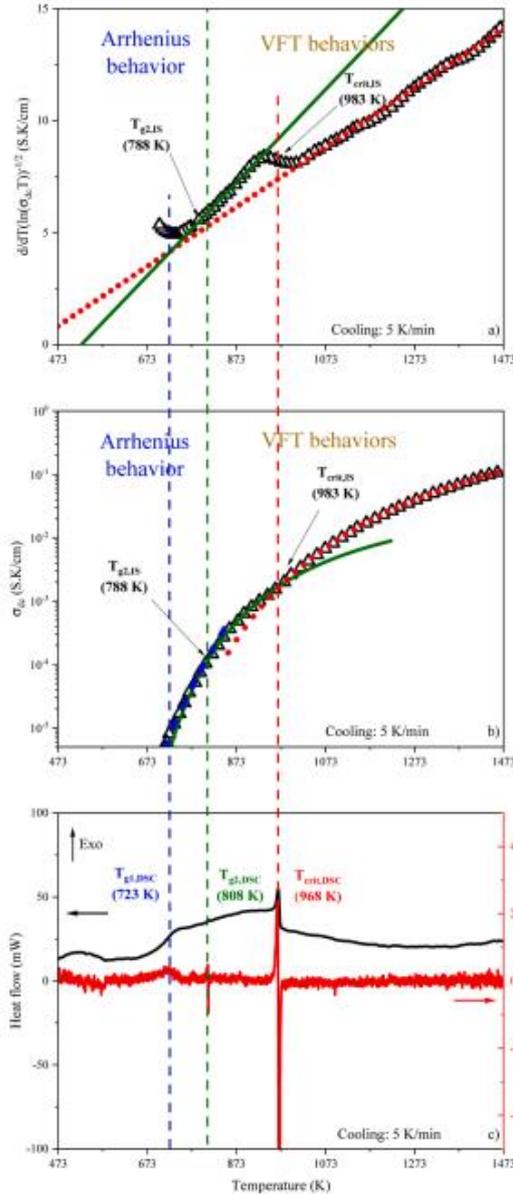


Fig. 9. a) (Color online) Inverse square root of the derivative of $\ln(\sigma_{dc} T)$ vs. temperature (black triangles: experimental data, red dotted & green solid lines: linear fit), b) conductivity vs. temperature (black triangles: experimental data, red dotted line: VFT HT fit, green solid line: VFT LT fit, blue dashed line: Arrhenius fit), c) heat flow (black) and its derivative (red) measured by DSC vs. temperature of the SBN10 sample. The vertical dashed lines correspond to T_{g1} (blue), T_{g2} (green) and T_{crit} (red) values determined by DSC.

easy to give a physical interpretation of each of the 3 terms of the phenomenological VFT law, we can see that $E_{a,VFT}$ from the low temperature region is almost constant and generally lower than that of the high temperature VFT region ($E_{a,VFT}$ HT). This could be explained by the fact that after phase separation, the resulting heterogeneous medium is

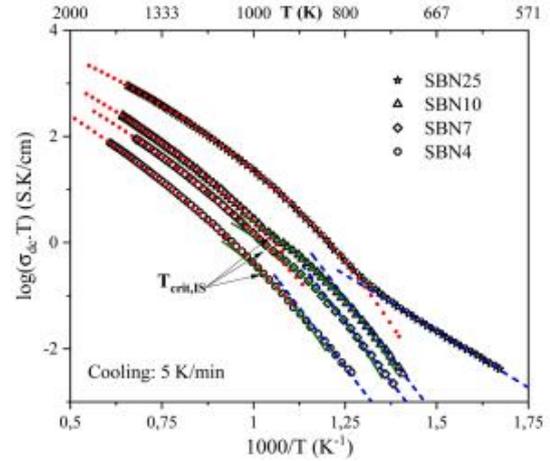


Fig. 10. (Color online) Evolution of $\sigma_{dc} T$ vs. the inverse of the temperature in an Arrhenius plot for the studied samples (red dotted line: VFT HT fit, green solid line: VFT LT fit, blue dashed line: Arrhenius law fit). The critical temperature is determined as the crossover between the two VFT fits.

Table 2
Fitted parameters of VFT and Arrhenius laws for the studied samples.

Values	SBN4	SBN7	SBN10	SBN25
VFT HT				
Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	4.30	4.35	4.47	4.78
$E_{a,VFT}$ (eV)	0.63	0.52	0.48	0.40
T_0 (K)	313	369	407	405
VFT LT				
Log(A_{VFT}) (S.K/cm)	2.25	2.32	2.66	-
$E_{a,VFT}$ (eV)	0.22	0.21	0.23	-
T_0 (K)	574	523	494	-
Arrhenius				
Log(A) (S.K/cm)	8.89	9.81	10.12	4.47
E_a (eV)	1.79	1.79	1.77	0.81

Table 3
Characteristic temperatures determined by IS and DSC measurements for SBN4, SBN7 and SBN10 samples.

Values (K)	SBN4	SBN7	SBN10
T_{crit} IS	988	973	983
T_{crit} DSC	973	993	968
T_{g2} IS	848	813	788
T_{g2} DSC	823	838	808

overall more conductive than the melt before demixion. This is in accordance with the tendency of conductivity to increase at the shoulder below T_{crit} (Fig. 10) when decreasing in temperature.

The other important remark concerns the activation energy E_a of the Arrhenius law at low temperature (Table 1). First, for the homogeneous SBN25 sample, the value of the activation energy is close to 0.81 eV which is in agreement with E_a values found in the literature for similar homogeneous compositions [25,35]. Second, Table 1 shows rather high values of activation energies (~ 1.78 eV) for the phase separated samples (more than double the E_a for SBN25). Although it is well known that the activation energy progressively increases in homogeneous glasses as the number of charge carriers decreases [32,35,38], the very high value of E_a in demixed glasses compared to SBN25 cannot be only explained by the Na_2O concentration. Phase separation may play a major role in the increase of the activation energy, meaning that in this temperature range, and in opposition to what happened at T_{crit} , heterogeneities constitute an additional potential barrier for the movement of the Na^+

charge carriers in the conductive lattice of the demixed glasses. In their work, Ravagnani et al. [19] found a similar value of activation energy in a phase separated SBN3 ($48.5 \text{ SiO}_2 - 48.5 \text{ B}_2\text{O}_3 - 3 \text{ Na}_2\text{O}$) at low temperature. Indeed, using the Arrhenius formula $\sigma_{dc} = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ they found $E_a = 1.81 \pm 0.02 \text{ eV}$, which is equivalent to 1.87 eV using Equation 4 in this work.

Our conductivity results clearly show a change of behavior with temperature for the three low-sodium samples SBN10, SBN7 and SBN4. This electrical behavior is most likely linked to the microstructure of the resulting phase separation at T_{crit} (ca. $983 \pm 10 \text{ K}$). In the literature, it is reported that compositional changes in heterogeneous materials greatly impact transport properties such as electrical conductivity [17,18,21] or rheology [15,39–41] in the molten as well as in the solid states. On the other hand, our SEM micrographs (Fig. 8) highlight two phases in these three samples: the brighter phase which is silicon-rich (thus depleted in sodium) and the darker one which is more abundant in sodium and boron than the parent melt rendering this phase more conductive than the initial homogeneous sample, and a fortiori more conductive than the Si-rich phase. Moreover, SBN7 and SBN10 samples exhibit a binodal-like structure where the Si-rich phase (less conductive) is more or less isolated in the Na/B rich-phase matrix. The specific conductivity of the heterogeneous samples is then driven by this last continuous and more conductive phase which could explain the upward trend of σ_{dc} at the shoulder for SBN7 and SBN10 samples. This suggestion can be supported by the work of Prado et al. [21] who studied, by in situ IS measurements, heat treated alkali-alumino-borosilicate glasses of nuclear interest at different temperatures above and below T_g to induce a binodal phase separation. The authors explained the increase of conductivities above T_g by the enrichment in sodium of the continuous matrix which is consistent with our results for SBN7 and SBN10 at T_{crit} . The same authors observed the opposite effect (decrease of σ_{dc}) below T_g . More recently, Nuernberg et al. [17] used IS to infer the composition of the residual glass in partially crystallized $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ obtained by different heat treatments at $560 \text{ }^\circ\text{C}$ and showed that the depletion of Li_2O in the residual glass caused by crystallization of the Li_2SiO_3 induces a decrease of the overall ionic conductivity of the glass-ceramics. This study confirms that in the case of a heterogeneous material with binodal morphology, the continuous phase (or matrix) imposes its conductivity to the overall sample.

The situation is quite different for the SBN4 sample. Indeed, after the SEM micrographs (Fig. 8a)), this sample exhibits a rather spinodal phase separation where both phases (Si-rich and B/Na-rich) are continuous and may conduct. The electrical behavior of such morphology can be represented by a parallel circuit where the resistance of each phase depends mainly on its composition and its volume fraction whose variation with temperature are unfortunately unknown. In a study performed by Lee et al. [42] on a heat treated $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses, the authors showed that for Li_2O content less than 10 mol%, the ionic conductivity of phase separated glasses with spinodal morphology is almost equal to the conductivity of the quenched glasses of the same composition. In our case, the total amount of sodium (4 mol%) in our SBN4 sample is within this composition range and could explain the low amplitude shoulder when cooling the melt.

We must keep in mind however, that APS characterized by conductivity and DSC occurs at high temperatures (973 K) and the microstructure of the *post mortem* samples may have changed while cooling, essentially between T_{crit} and T_g . To draw relevant conclusions on this subject, in situ SEM experiments on the cooling melts and chemical analysis of the different phases are necessary.

To summarize this work, the method presented in this work can be used as a qualitative tool to highlight in situ phase separation during melt cooling and to estimate the critical demixing temperature although it is not sufficient to give a quantitative description of APS. The measured transition temperatures, lying between given by literature [2] (Fig. 1). We suggest that the main conductive phase is the

borate/sodium rich phase, which is the first one to vitrify (higher T_g), although the nature of the early phase separation (spinodal or binodal) could not be deduced.

5. Conclusions

Four compositions in the sodium borosilicate system $(100 - x)(\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3) - x\text{Na}_2\text{O}$ (SBN) with $x = 4, 7, 10$ and 25 mol% have been synthesized and characterized by in situ impedance spectroscopy, DSC XRD from the molten to the solid states along with *post mortem* SEM microstructural analysis. The three compositions with the lowest sodium content ($x = 4, 7, 10$) were chosen because, according to the bibliography, they fall within the immiscibility region, whereas SBN25 lies outside this region and has been chosen as a homogeneous reference. On cooling the melts from 1573 K, the conductivity of SBN25 follows the classical behavior for an amorphous ionic conductor, ie VFT law at high temperature and Arrhenius law below T_g . The conductivity of the three other samples exhibits a regime change at a critical temperature ($T_{crit} \approx 973 \text{ K}$) highlighting the onset of an amorphous phase separation, in agreement with both DSC results and bibliography. *In situ* XRD experiments do not show any crystallization peak from the sample, confirming the amorphous nature of the phase separation. Moreover, SEM micrographs obtained at room temperature on samples after the impedance measurements show the presence, in the three low alkali samples of two phases: one rich in silicon and hence depleted in sodium, and the other rich in boron and sodium. Furthermore, the size of the heterogeneities decreases from about $0.5 \mu\text{m}$ for SBN4 to around $0.1 \mu\text{m}$ for SBN10. We suggest that the ionic conductivity in the phase separated systems is ensured by the migration of the sodium cations along the particles of the rich phase, which explains the tendency of the conductivity to increase at the regime change corresponding to the onset of APS. Finally, as expected, SEM micrograph of SBN25 remains homogeneous even after a slow cooling rate (5 K/min) from the melt.

CRedit authorship contribution statement

Arthur Cachot: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Resources, Methodology, Investigation, Formal analysis. **Leire del Campo:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Conceptualization. **Lionel Cosson:** Software, Resources. **Sandra Ory:** Writing – review & editing, Resources, Investigation. **Emmanuel Veron:** Resources, Investigation. **Mohammed Malki:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work has benefited from the expertise and the facilities of the Platform MACLE-CVL which was co-funded by the European Union and Centre-Val de Loire Region (FEDER). This work was supported by a doctoral scholarship from the French Ministry of Higher Education and Research (MESR).

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jnoncrysol.2024.123155.

References

- [1] T. Advocat, J.-L. Dussois, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, *Tech. Ing.* (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/exproxy.univ-orleans.fr/base-documentaire/materiaux-th11/sciences-et-technologies-du-verre-42573210/vitrification-des-dechets-radioactifs-bn3664/> (accessed April 4, 2024).
- [2] W. Haller, D.H. Blackburn, F.E. Wagstaff, R.J. Charles, Metastable immiscibility surface in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 34–39, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb11995.x>.
- [3] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 1994 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [4] S. Schuller, Chapitre 4: phase separation processes in glass, in: *Glass Cryst. Nucleation Growth Phase Sep. Res. Appl., EDP Sciences*, 2017, pp. 125–150.
- [5] S. Liu, G.R. Li, Y. Yue, L. Hu, W. He, Effect of network modifiers on the opalescence and crystallization behaviour of opal glasses, *Glass Technol.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A* (2011). <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-network-modifiers-on-the-opalescence-and-Liu-Li/124645be27ebd0c85cc76f745ce954418f4aa3d> (accessed April 12, 2024).
- [6] T. Yazawa, Y. Shibuya, R. Hida, A. Mineshige, Preparation of In₂O₃ crystals in phase separated structure of sodium borosilicate glass and its electrical conductivity, *Mater. Res. Bull.* 90 (2017) 87–93, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.020>.
- [7] J. Phalippou, Verres - Aspects Théoriques, *Tech. Ing.* (2001). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-phononique-th13/materiaux-pour-l-optique-et-les-lasers-42450210/verres-af3600/> (accessed April 24, 2023).
- [8] R.E. Youngman, Borosilicate glasses, in: *Encycl. Glass Sci. Technol. Hist. Cult.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, pp. 867–878, <https://doi.org/10.1002/978118801017.ch7.6>.
- [9] E. Nicolescu, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, P. Jollivet, A.Le Gac, M. Fournier, A. Mesbah, F. Vasconcelos, Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 427 (2015) 120–133, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.001>.
- [10] R.J. Charles, Phase separation in borosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 559–563, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13817.x>.
- [11] S. Scholtes, F.C.F. Wilkinson, Glassy phase separation in sodium borosilicate glasses, *Discuss. Faraday Soc.* 50 (1970) 175–181, <https://doi.org/10.1039/DF9705000175>.
- [12] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, High resolution electrical characterisation of Ag-conducting heterogeneous chalcogenide glasses, *Solid State Ion.* 181 (2010) 1205–1208, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.050>.
- [13] S. Schuller, O. Pinet, B. Penelon, Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 447–454, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04131.x>.
- [14] S. Schuller, P. Benigni, S. Gossé, S. Bégaud-Bordier, G. Mikaelian, R. Podor, J. Rogez, Liquid-liquid phase separation in borosilicate glass enriched in MoO₃ – experimental investigations and thermodynamic calculations, *J. Non-Cryst. Solids* 600 (2023) 121997, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121997>.
- [15] L. Pereira, S. Schuller, F.B. Wadsworth, J. Vasseur, R.F. Lancelotti, K.-U. Hess, S. Gossé, D.B. Dingwell, Rheology of a sodium-molybdenum borosilicate melt undergoing phase separation, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 15 (2024) 127–138, <https://doi.org/10.1111/ijag.16650>.
- [16] B.R. Wheaton, A.G. Clare, Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4767–4778, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.073>.
- [17] R.B. Nuernberg, T.S. Bello, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, Non-stoichiometric crystallization of Li₂SiO₃-CaSiO₃ glasses: residual glass composition from ionic conductivity, *J. Non-Cryst. Solids* 510 (2019) 158–165, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.022>.
- [18] L. Pereira, M. Neyret, A. Laplace, F. Pigeonneau, R. Nuernberg, Inferring bubble volume fraction in a glass melt through in situ impedance spectroscopy measurements, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 12 (2021) 358–366, <https://doi.org/10.1111/ijag.15895>.
- [19] C. Ravagnani, R. Keding, C. Rüssel, High temperature impedance spectroscopy of homogeneous and phase separated melts and glasses of the composition 48.5SiO₂-48.5B₂O₃-3Na₂O, *J. Non-Cryst. Solids* 328 (2003) 164–173, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00475-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00475-7).
- [20] D. Jouglard, M. Neyret, L. del Campo, M. Malki, Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic, *J. Nucl. Mater.* 510 (2018) 27–37, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>.
- [21] M.O. Prado, A.A. Campos, P.C. Soares, A.C.M. Rodrigues, E.D. Zanotto, Liquid-liquid phase separation in alkali-borosilicate glass: an impedance spectroscopy study, *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 166–172, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.031>.
- [22] I. Polyakova, The regularities of metastable immiscibility in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system: lower- and upper-temperature boundaries, *Glass Phys. Chem.* 23 (1997) 45–57.
- [23] L.-S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 315 (2003) 239–255, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6).
- [24] H. Fan, L. del Campo, V. Montouillout, M. Malki, Ionic conductivity and boron anomaly in binary lithium borate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 543 (2020) 120160, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120160>.
- [25] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean, Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 2805–2810, <https://doi.org/10.1063/1.1564272>.
- [26] K.W. Pratt, W.F. Koch, Y.C. Wu, P.A. Berezansky, Molality-Based Primary Standards of Electrolytic Conductivity: (IUPAC Technical Report), (n.d.). <https://doi.org/10.1515/iupac.73.0844>.
- [27] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. Appl. Phys.* 32 (1999) R57, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>.
- [28] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of impedance spectroscopy, in: *Impedance Spectrosc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 1–26, <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch1>.
- [29] P.B. Ishal, M.S. Talary, A. Caduff, E. Levy, Y. Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: a review, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2013) 102001, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/10/102001>.
- [30] R.B. Nuernberg, N.M.P. Machado, D. Jouglard, L. del Campo, M. Malki, M. Neyret, The origin of hysteresis in the electrical behavior of RuO₂-glass composite melts, *J. Non-Cryst. Solids* 557 (2021) 120596, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120596>.
- [31] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 054112, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.054112>.
- [32] R. Nuernberg, Numerical comparison of usual Arrhenius-type equations for modelling ionic transport in solids, *Ionics* 26 (2020), <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03243-7>.
- [33] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy states, *Solid State Ion.* 105 (1998) 237–242, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00470-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00470-0).
- [34] M. Malki, P. Echegut, Electrical conductivity of the CaO-SiO₂ system in the solid and the molten states, *J. Non-Cryst. Solids* 323 (2003) 131–136, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00298-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00298-9).
- [35] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Effect of composition on ionic transport in SiO₂-B₂O₃-Na₂O glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2731–2736, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.058>.
- [36] R.F. Lancelotti, A.C.M. Rodrigues, E.D. Zanotto, Structural relaxation dynamics of a silicate glass probed by refractive index and ionic conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 5814–5821, <https://doi.org/10.1111/jace.19285>.
- [37] F. Cáceres, B. Scheu, K.-U. Hess, C. Cimarelli, J. Vasseur, M. Kaliwoda, D. B. Dingwell, From melt to crystals: the effects of cooling on FeTi oxide nanolites crystallisation and melt polymerisation at oxidising conditions, *Chem. Geol.* 563 (2021) 120057, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120057>.
- [38] M.L.F. Nascimento, S. Watanabe, 'Universal' curve of ionic conductivities in binary alkali silicate glasses, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5079–5081, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1358-4>.
- [39] L. Pereira, Y. Linaud, F.B. Wadsworth, J. Vasseur, K.-U. Hess, R. Moretti, D. B. Dingwell, D.R. Neuville, The rheological response of magma to nanolitisation, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 448 (2024) 108039, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2024.108039>.
- [40] A. Zandonà, A. Scarami, J. Löschnmann, M.R. Cicconi, F. Di Fiore, D. de Ligny, J. Deubener, A. Vona, M. Allix, D. Di Genova, Non-stoichiometric crystal nucleation in a spodumene glass containing TiO₂ as seed former: effects on the viscosity of the residual melt, *J. Non-Cryst. Solids* 619 (2023) 122563, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122563>.
- [41] F. Cáceres, K.-U. Hess, M. Eitel, M. Döblinger, K.N. McCartney, M. Colombier, S. A. Gilder, B. Scheu, M. Kaliwoda, D. B. Dingwell, Oxide nanolitisation-induced melt iron extraction causes viscosity jumps and enhanced explosivity in silicic magmas, *Nat. Commun.* 15 (2024) 604, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44850-x>.
- [42] S.H. Lee, K.I. Cho, J.B. Choi, D.W. Shin, Phase separation and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses for potential thin film solid electrolytes, *J. Power Sources* 162 (2006) 1341–1345, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.061>.

Annexe 6 : Communication dans des congrès.

Congrès internationaux

1. **Arthur Cachot**, Leire del Campo, Lionel Cosson, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Valérie Montouillout, Mohammed Malki « *Study of the electrical properties of phase separated sodium borosilicate glasses from the solid to the molten state* », BorateX - Phosphatelll, Corning, New-York, 21 – 27 juillet, 2023 (communication orale).
2. **Arthur Cachot**, Leire del Campo, Lionel Cosson, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Valérie Montouillout, Mohammed Malki « *Impedance spectroscopy study of the phase separation in sodium borosilicate glasses and melts* », Joint Annual Meeting USTV-DGG, Orléans, France, 22 – 27 mai, 2023 (communication orale).

Congrès nationaux

1. **Arthur Cachot**, Leire del Campo, Lionel Cosson, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Mohammed Malki « *Propriétés électriques de verres de borosilicates et de leur démixtion à l'état solide et à l'état fondu* » Atelier USTV, Avignon, France, 12 – 13 avril 2023 (Poster).
2. **Arthur Cachot**, Leire del Campo, Lionel Cosson, Philippe Melin, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Mohammed Malki « *Etude, par spectroscopie d'impédance, des propriétés électriques de verres et fontes de borosilicates de sodium et de leur démixtion* », Matériaux 2022, Lille, France, 24 – 28 octobre, 2022 (communication orale).
3. **Arthur Cachot**, Leire del Campo, Lionel Cosson, Philippe Melin, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Mohammed Malki « *Etude des propriétés électriques de verres et fontes de borosilicates et de leur démixtion* », Journées Verre USTV, Nice, France, 21 – 23 septembre, 2022 (Poster).
Prix du meilleur poster ex-aequo.

Arthur CACHOT

Etude, par spectroscopie d'impédance, de la conductivité électrique de verres et fontes d'oxydes et de leur démixtion

Cette thèse porte sur l'étude, principalement par spectroscopie d'impédance électrique (SI), des phénomènes de séparation de phase pouvant avoir lieu dans des verres et fontes borosilicatés. En suivant le refroidissement de la fonte depuis 1400 °C, nous avons mis en évidence pour la première fois par SI, l'apparition d'une séparation de phase amorphe pour certaines compositions du système ternaire SiO₂-B₂O₃-Na₂O (SBN) pauvres en sodium (moins de 10% molaire de Na₂O). Celle-ci se traduit par un épaulement sur la courbe de conductivité électrique à une température critique T_{crit} supérieure à la température de transition vitreuse T_g . Les températures critiques ainsi mesurées sont en accord avec celles mesurées par DSC ou trouvées dans la littérature. L'analyse par MEB des échantillons *post mortem*, à température ambiante, a clairement mis en évidence que la morphologie binodale ou spinodale des systèmes démixés dépend de la composition du verre parent.

En outre, nous avons réalisé une étude électrique analogue sur des verres et fontes d'intérêt nucléaire (SBN-Mo) dans le cadre d'une collaboration avec le CEA Marcoule. Ces derniers présentent une séparation de phase binodale avec des nodules de phases cristallines de molybdates de sodium dispersés dans la matrice vitreuse. Les variations de conductivité, observées à la température critique T_{crit} lors du refroidissement des fontes, ont été associées à l'appauvrissement de la matrice en sodium lors de la formation des nodules molybdiques. Les températures caractéristiques de cette séparation de phase sont globalement en accord avec celles obtenues par des études rhéologiques (viscosité) réalisées au CEA.

Dans une autre partie de cette thèse, nous avons étudié l'influence sur la conductivité électrique de différents traitements thermiques réalisés au voisinage de T_g sur des verres SBN trempés. La caractérisation par MEB de la morphologie des échantillons ainsi que l'analyse chimique par microsonde des phases résultantes nous ont permis de modéliser, de façon satisfaisante, les propriétés électriques des verres démixés à l'aide de circuits électriques équivalents.

Enfin, nous avons suivi les évolutions structurales de deux verres binaires (BN) et quatre verres ternaires (SBN), de la température ambiante jusqu'à l'état fondu, par Résonance Magnétique Nucléaire du ¹¹B et Raman. Les premiers résultats montrent des modifications des unités super-structurales avec la température. Ces modifications, réversibles dans le cas des systèmes homogènes, semblent au contraire irréversibles dans le cas des systèmes qui subissent une séparation de phase.

Mots clés : Conductivité électrique, Séparation de phase, Verre, Etat fondu, Haute température

Study, by impedance spectroscopy, of the electrical conductivity of oxide glasses and melts, and their phase separation process

This thesis focuses on the study, mainly by using electrical impedance spectroscopy (IS), of the phase separation phenomena that can occur in borosilicate glasses and melts. Studying the melt cooling from 1400 °C, we have demonstrated for the first time using IS the onset of amorphous phase separation for some compositions of the ternary SiO₂-B₂O₃-Na₂O (SBN) system with a low sodium content (less than 10% molar Na₂O). The phase separation is noticed as a shoulder on the electrical conductivity curve at a critical temperature T_{crit} which appears above the glass transition temperature T_g . The critical temperatures measured by EIS are in good agreement with those obtained by DSC or found in the literature. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of *post mortem* samples at room temperature clearly showed that the morphology of demixed systems, binodal or spinodal, depends on the composition of the parent glass.

We have also carried out a similar electrical study on glasses and melts of nuclear interest (SBN-Mo), in collaboration with the CEA Marcoule. The latter undergo binodal phase separation, in which nodules of crystalline sodium molybdate are dispersed in the glassy matrix. The variations in conductivity observed at the critical temperature T_{crit} during cooling of the melts were attributed to the depletion of sodium in the matrix during the formation of the molybdic nodules. The characteristic temperatures of this phase separation are overall comparable to those obtained from rheological (viscosity) studies carried out at CEA.

We have also studied the influence on the electrical conductivity of quenched SBN glasses that have been heat treated at around T_g . SEM characterization and chemical microprobe analysis of the morphology of the resulting phases enabled us to satisfactorily model the electrical properties of demixed glasses using equivalent electrical circuits.

Finally, we followed the structural evolution of two binary (BN) and four ternary (SBN) glasses, from room temperature to the molten state, by ¹¹B Nuclear Magnetic Resonance and Raman. Initial results show that the super-structural units change with temperature. These changes, which are reversible in homogeneous systems, seem to be irreversible in the case of systems undergoing phase separation.

Keywords : Electrical conductivity, Phase separation, Glass, Molten state, High temperature



Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute
Température et Irradiation CEMHTI UPR3079 CNRS
1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071
Orléans, Cedex 02

