

# Thèse de Doctorat



## Université de Limoges

ED 653 – Sciences et Ingénierie (SI)

Faculté des Sciences et Techniques – Institut de Recherche XLIM

Thèse pour obtenir le grade de

## Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

**Jean-Gabriel BÉGOS**

Le 20 Octobre 2025

## ÉTUDE DE VERRES ET VITROCÉRAMIQUES COMME JOINT D'ÉTANCHÉITÉ POUR ÉLECTROLYSEURS HAUTE TEMPÉRATURE

JURY :

**Andrea PIARRISTEGUY,**

Professeure des universités, ICGM , Université de Montpellier

Présidente du jury

**Mathieu ALLIX,**

Directeur de recherches, CEMHTI, Université d'Orléans

Rapporteur

**François MÉAR,**

Maître de conférences - HDR, UCCS, Université de Lille

Rapporteur

**Yann GUEGUEN,**

Maître de conférences - HDR, IPR, Université de Rennes 1

Examinateur

**Gaëlle DELAIZIR,**

Professeure des universités, IRCER, Université de Limoges

Directrice de thèse

**Annabelle LAPLACE,**

Ingénierie de recherche, CEA/ISEC, Université de Montpellier

Co-directrice de thèse

**Justine PONCELET,**

Ingénierie de recherche, GENVIA

Invitée

**Karl VULLIEZ,**

Ingénieur de recherche, CEA/LITEN, Université Grenoble Alpes





*"Ape alone... Weak.  
Apes together... Strong."*

**Caesar, "Rise of the Planet of the Apes" - R. Wyatt (2011)**

*"Se libérer, ne croyez surtout pas que c'est être soi-même. C'est s'inventer comme autre que soi. Autres matières : flux, fluides, flammes... Autres formes : métamorphoses. Déchirez la gangue qui scande "vous êtes ceci", "vous êtes cela", "vous êtes... ". Ne soyez rien : devenez sans cesse. L'intériorité est un piège. L'individu ? Une camisole. Soyez toujours pour vous-mêmes votre dehors, le dehors de toute chose."*

**CaptP, "La Zone du Dehors" - A. Damasio (1999)**



## Remerciements

---

Ces remerciements, écrits suite à la soutenance de thèse, sont à la fois une manière structurée de remercier formellement les acteurs de la réalisation de ces travaux de thèse, et à la fois une manière moins structurée de remercier profondément les supports / aides / compagnon(ne)s / camarades / ami(e)s / ... sans lesquels cette expérience aurait été radicalement différente.

Tout d'abord, je souhaite remercier le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) et plus particulièrement le Service d'Étude des Matériaux et de l'Étanchéité (SEME) en la personne d'Agnès GRANDJEAN, pour la qualité des conditions d'accueil dans ces unités. Unités parmi lesquelles évolue le Laboratoire de Formulation et Caractérisation des Matériaux minéraux (LFCM) cheffé par Jean-Baptiste CHAMPENOIS, que je remercie pour sa bienveillance, son franc-parler et sa bonne humeur constante.

Je souhaite remercier GENVIA, et particulièrement Marie-Noelle DESSINGES et Justine PONCELET pour avoir suivi mes travaux et pour les remarques apportées tout au long de ceux-ci.

Je tiens à renouveler mes remerciements aux membres du jury ayant évalué mes travaux par le biais de ce manuscrit et de la soutenance de thèse : Andrea PIARRISTEGUY (ICGM) pour l'avoir présidé, Mathieu ALLIX (CEMHTI) et François MÉAR (UCCS) en leur qualité de rapporteurs et Yann GUEGUEN (IPR) pour son rôle d'examinateur. Les discussions ayant suivi l'exposé de mes travaux de thèse fût un réel plaisir et je vous remercie pour cela.

Je remercie également Justine PONCELET et Karl VULLIEZ d'avoir accepté de participer à cette soutenance de thèse en tant qu'invités. Je les remercie pour leurs remarques et pour leur suivi tout au long de ces 3 années de travaux.

Bien que nos échanges n'aient été presque qu'exclusivement par ordinateurs interposés et que nos interactions ne furent pas quotidiennes, un grand MERCI à Gaëlle DELAIZIR, directrice de cette thèse ! Tout d'abord pour ta disponibilité, ton implication, ton humeur toujours positive, tes questions, tes remarques : tout ce que tu (m')as apporté pendant cette expérience de thèse. Un simple regret, ne pas être plus souvent venu à Limoges afin de collaborer "*in situ*". Ce n'est que partie remise, et j'espère pouvoir le faire dans le futur !

Comment ne pas remercier Annabelle LAPLACE, co-directrice de thèse et encadrante au LFCM. Je te remercie tout d'abord de m'avoir permis de participer aux travaux de l'équipe EHT, d'abord en tant que stagiaire. Puis de m'avoir renouvelé ta confiance en tant que doctorant. Merci pour ces 3 années et demie ! J'ai beaucoup appris à tes côtés, notamment sur la structuration de mes écrits mais surtout de mes réflexions. J'ai encore beaucoup à apprendre cependant. J'ai pu donner une orientation "vitrocéramique" à cette thèse et cela m'a permis d'adorer ce que j'ai fait : cette liberté je vous la doit à Gaëlle et à toi. Merci d'avoir guidé ces travaux sans pour autant les avoir orienté, sans avoir freiné mon enthousiasme pour la cristallisation même si je/tu/on ne maîtrisait pas totalement (et aujourd'hui encore) le sujet.

Ensuite je souhaite remercier Maggy COLAS (IRCER) pour les expérimentations et le traitement de données RAMAN et Séverine BELLAYER (Centrale Lille) pour les analyses microsonde effectuées sur nos échantillons. Un très grand merci à François BRISSET (ICMMO) pour les analyses EBSD qui ont permis d'avancer et de se poser toujours plus de questions sur ces échantillons complexes.

De manière plus informelle et moins structurée, j'aimerai remercier de nombreuses personnes, faisant partie des laboratoires passés et présents, que j'ai pu côtoyer. Je vais probablement en oublier, non pas volontairement, alors vous me pardonnerez.

Tout d'abord, Isabelle GIBOIRE, pour avoir été l'icône cheffe du LDMC lorsque je suis arrivé en tant que stagiaire, et pour m'avoir conforté dans l'idée de poursuivre en thèse, merci.

Un grand merci à Sylvain MURE et Thierry BLISSON, techniciens du LFCM que j'ai souvent sollicités et qui ont toujours répondu présent. Merci à Thomas PIALLAT et Pascal ANTONUCCI pour m'avoir bien aidé lorsque les machines de CD étaient capricieuses. Merci à Lilou SCHINTU pour m'avoir épaulé lors des épopées DRX et de m'avoir permis d'être autonome sur la machine. Enfin, merci à Charlène VALLAT (ou Chachou), un peu ma grande sœur au labo, qui m'a honoré du titre d'assistant/référent MEB des non-permanents ! J'attends toujours ma casquette de technicien DARTY (ceci n'est pas une collaboration commerciale). A vous tous, j'ai eu le plaisir de travailler avec vous et vous m'avez grandement aidé dans l'accomplissement de mon travail de thèse.

Merci aux ingés d'en haut, ceux avec qui j'ai pu brièvement échanger sur de la science ou sur tout autres sujets : Elise RÉGNIER, Muriel NEYRET, Eléonore WELCOMME, Damien PERRET, Julia AGULLO, Sébastien CASTEL. Merci également à Lionel CAMPAYO pour nos rapides échanges sur la durabilité chimique des verres.

Pour avoir apporté une ambiance inoubliable (chacun(e) à leur façon) et un dynamisme réel aux salles de manips et à la salle café, merci à : Cordélia AMELOOT, Lamiae EL MOUSTAFI, Paloma LAURIANO, Solane HAVART, Dame Assane KANE et Pierre DOUGUET.

Pour avoir contribué à un équilibre instable entre folie et science de haute voltige je dois remercier comme il se doit quelques membres incontournables du laboratoire. Je remercie fortement Cloé LAURIN et son jeu d'actrice inqualifiable, ses rires inoubliables et sa gentillesse inépuisable. Je salue la patience de Nicolas BISBROUCK avec lequel j'ai partagé de nombreuses heures tant au laboratoire qu'en dehors : pour beaucoup de choses 先輩, ありがとう .

Je tiens à souligner les efforts immenses de Ieuau CORNU pour ne pas regretter son choix de s'être installé dans mon bureau... Que dis-je NOTRE bureau. Un grand merci pour l'humour, les discussions et les conseils scientifiques et perso. Bon courage pour la suite, nos discussions d'éveillés forestiers me manqueront \*wink wink\*.

Je tiens à encourager les "jeunes" Théo PITARCH, Maxime DE ARAUJO, et (moins jeune) Hugo TRINH pour leurs travaux de thèse. Leur dire que j'ai eu beaucoup de plaisir à partager ma fin de thèse en leur compagnie. Les remercier pour cette ambiance légère et leur dire d'en profiter pleinement !

Ensuite, j'aimerai saluer deux cavaliers de l'apocalypse qui, par leurs exploits et leurs paroles, ont été fortement artisan du chaos organisé qu'à été mon temps au laboratoire. Je pense notamment à mon collaborateur favori Alexandre SIERK, dont les colloques et réflexions de sciences exactes que nous avons partagé m'ont tant apporté. Dont la verve a, à plusieurs reprises, manqué de peu de me faire disparaître du royaume des vivants lors de déjeuners inoubliables. Je pense également à mon partenaire de folie pure et de disjonction neuronale : Taos GUYOT. Un esprit fou dans un corps sain. Un grand merci pour ces grandes rigolades, ces discussions plus ou moins sérieuses et ces soirées endiablées sur Orange.

Je souhaite enfin remercier ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes études et dans mes choix : "tant que ça te plaît, c'est le principal". Au détriment de comprendre fondamentalement ce que je fais ou essaye de faire, vous m'avez toujours aidé, même de loin.

Et pour finir, quelques mots qui sont bien peu devant ce que tu es pour moi. Quelques lignes

pour te remercier de ton soutien indispensable, de tes encouragements et de ta présence à mes côtés. Merci Albane. Bientôt ce sera à ton tour d'écrire cette partie dans ton manuscrit, et j'espère t'apporter tout autant sur le chemin de cette réalisation, ainsi que sur les prochains...

Au lecteur suffisamment intéressé par ces travaux pour en explorer la substance, bonne lecture.  
Pour les autres : le "CTRL+F" vous sera indispensable, croyez-en ma maigre expérience.





# Table des Matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>État de l'art</b>	<b>31</b>
2.1	Le dihydrogène ( $H_2$ ) . . . . .	33
2.2	L'électrolyse de l'eau . . . . .	34
2.3	Les Électrolyseurs Haute Température (EHT) . . . . .	36
2.4	Les joints d'étanchéité pour EHT . . . . .	38
2.4.1	Les joints rigides . . . . .	39
2.4.2	Les joints ductiles . . . . .	40
2.4.3	Les joints en compression . . . . .	40
2.5	Cahier des charges d'un joint d'étanchéité à base de verre d'oxydes pour EHT . . . . .	41
2.5.1	Les propriétés thermomécaniques . . . . .	42
2.5.2	Les propriétés chimiques . . . . .	44
2.5.3	Les propriétés électriques . . . . .	45
2.5.4	Synthèse du cahier des charges . . . . .	45
2.6	Rappels sur le verre . . . . .	46
2.6.1	Définition . . . . .	46
2.6.2	Le phénomène de transition vitreuse . . . . .	47
2.6.3	La structure du verre . . . . .	48
2.6.4	La cristallisation dans les verres . . . . .	52
2.7	Rappels sur les vitrocéramiques . . . . .	59
2.7.1	Définition . . . . .	59
2.7.2	Propriétés des vitrocéramiques . . . . .	62
2.7.3	Les agents de nucléation et les inhibiteurs de nucléation . . . . .	64
2.8	Choix des matériaux d'étude . . . . .	67
2.8.1	Verres du système $BaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MgO$ . . . . .	67
2.8.2	Aluminoborates d'alcalino-terreux . . . . .	70

<b>3 Matériel et Méthodes</b>	<b>73</b>
3.1 Synthèse des matériaux étudiés . . . . .	74
3.1.1 Préparation des verres . . . . .	74
3.1.2 Préparation des vitrocéramiques . . . . .	76
3.2 Caractérisation des matériaux étudiés . . . . .	76
3.2.1 Pycnométrie hélium sur poudre . . . . .	76
3.2.2 Microscopie électronique à balayage . . . . .	77
3.2.3 Diffraction des rayons-X sur poudre . . . . .	83
3.2.4 Analyse thermique différentielle . . . . .	86
3.2.5 Dilatométrie . . . . .	88
3.2.6 Spectroscopie Raman . . . . .	91
<b>4 Étude de verres dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	<b>95</b>
4.1 Étude des verres avec différents rapports BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	98
4.1.1 Caractérisations chimiques et microstructurales . . . . .	98
4.1.2 Propriétés thermiques et thermomécaniques . . . . .	100
4.2 Étude de la cristallisation des verres . . . . .	103
4.2.1 Structure et microstructure des vitrocéramiques . . . . .	104
4.2.2 Analyses quantitatives des vitrocéramiques . . . . .	125
4.2.3 Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques . . . . .	147
4.3 Tests d'interaction joint/interconnecteurs . . . . .	155
4.3.1 Protocole . . . . .	155
4.3.2 Résultats et discussion . . . . .	156
4.3.3 Conclusion . . . . .	163
4.4 Conclusion . . . . .	164
<b>5 Étude des verres d'aluminoborate d'alcalino-terreux</b>	<b>169</b>
5.1 Étude des verres Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R = Ca ou Ba) . . . . .	171
5.1.1 Caractérisations chimiques et structurales . . . . .	171
5.1.2 Propriétés thermiques . . . . .	177
5.1.3 Analyses dilatométriques . . . . .	179
5.2 Étude des vitrocéramiques Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R = Ca ou Ba) . . . . .	181
5.2.1 Structure et microstructure des vitrocéramiques . . . . .	182
5.2.2 Analyses dilatométriques . . . . .	198
5.3 Test préliminaire de la durabilité chimique des verres . . . . .	201
5.3.1 Protocole mis en place . . . . .	202

5.3.2 Analyse des pertes de masse . . . . .	202
5.4 Conclusion . . . . .	205
<b>6 Conclusion et perspectives</b>	<b>207</b>
<b>A Annexes</b>	<b>213</b>
A.1 Élaboration et caractérisations du verre 5La . . . . .	214
A.2 Définitions des facteurs d'accords pour les affinements par la méthode de Rietveld .	222
A.3 Affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld	223
A.3.1 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al . . . . .	223
A.3.2 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al . . . . .	226
A.3.3 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al . . . . .	229
A.3.4 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al . . . . .	232
A.4 Masses volumiques calculées des phases cristallines . . . . .	235
A.5 Coefficients d'expansion thermique et températures de transition vitreuse des échantillons du système BaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO . . . . .	236
<b>B Bibliographie</b>	<b>237</b>

# Table des Figures

2.1	Évolution des différents termes énergétiques intervenant dans l'électrolyse de l'eau en fonction de la température (Source : Logiciel HSC Chemistry (v.7.11)). . . . .	36
2.2	Photographie d'un électrolyseur haute température. © CEA. . . . .	37
2.3	a) Représentation d'une coupe de cellule electrochimique. b) Représentation schématique d'une « <i>Single Repeat Unit</i> ». Extrait adapté de [20]. . . . .	37
2.4	a) Vue éclatée d'un électrolyseur à flux croisés. b) Schéma représentatif des différents joints présents dans un EHT de géométrie plane. Extrait adapté de [22]. . . . .	38
2.5	Représentation des interactions subies par un joint d'étanchéité dans un électrolyseur haute température. La différence de potentiel entre deux interconnecteurs et subie par le joint n'est pas représentée. . . . .	41
2.6	Schéma représentatif d'une courbe de viscosité d'un verre et températures caractéristiques associées. . . . .	43
2.7	Évolution du volume molaire d'un matériau en fonction de la température. Différence entre la cristallisation et la vitrification. . . . .	48
2.8	Représentation schématique d'une structure (a) cristalline, (b) vitreuse. Extrait de [47]. . . . .	49
2.9	Représentation d'un pont Si–O–Si entre deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ . Extrait de [43]. . .	50
2.10	Représentation de la coupure d'une liaison Si–O–Si entre deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ par l'ajout d'un modificateur de réseau (a) $\text{Na}_2\text{O}$ et (b) $\text{CaO}$ . Extrait adapté de [43]. .	50
2.11	Représentation du rôle structural de l'aluminium : (a) formateur de réseau, (b) modificateur de réseau. Extrait adapté de [49]. . . . .	51
2.12	Représentation à 2 dimensions du réseau aléatoire modifié. Les zones hachurées représentent les domaines $[\text{SiO}_4]$ polymérisés, les zones blanches les canaux de Greaves. Extrait adapté de [51]. . . . .	52
2.13	Variation du travail ( $W$ ) nécessaire à la formation d'un embryon sphérique de rayon $r$ (courbe bleue). Les contributions surfacique et volumique sont représentées respectivement, par la courbe rouge et par la courbe verte. Extrait adapté de [53]. .	53

2.14 Représentation de trois cas de mouillage d'un germe sur une surface, dans un liquide surfondu. Le cas d'un mouillage ponctuel correspond à la nucléation homogène. Quand l'angle de contact $\theta$ diminue, la nucléation hétérogène est favorisée. Extrait adapté de [53]. . . . .	54
2.15 Différentes morphologies de cristaux en fonction du degré de surfusion. Image schématique de la morphologie (a) automorphe (b) squelettique (c) dendritique ordonnée (d) dendritique partiellement désordonnée (e) dendritique désordonnée et polycristalline (f) sphérolitique. Extrait adapté de [53]. . . . .	56
2.16 Représentation des courbes de vitesse de nucléation (germes/volume/temps) et de vitesse de croissance (taille de cristal/temps) en fonction du temps. Extrait adapté de [55]. . . . .	56
2.17 Schéma du scénario de nucléation basé sur la GGA. Extrait de [55] . . . . .	58
2.18 Schémas représentatifs du modèle à deux étapes. (a) Mécanisme de nucléation décrit par le modèle à deux étapes et chemin de nucléation décrit par la CNT. En rouge : les cristaux. (b) Barrière d'énergie à surmonter pour la nucléation selon le modèle CNT et le modèle à deux étapes. Extrait de [55]. . . . .	59
2.19 Traitement thermique de cristallisation en (a) 1 étape et (b) 2 étapes. . . . .	61
2.20 Schéma représentatif de l'action de $ZrO_2$ en tant qu'agent nucléant dans un système $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS). Extrait de [78]. . . . .	65
2.21 Diagrammes ternaires compilant les valeurs issues des travaux de <i>Brow et Watkins</i> [10], <i>Hirayama</i> [11] et <i>Klyuev, Pevzner et al.</i> [12–16]. a) et c) présentent les valeurs de $CET_{300-400^\circ C}$ respectivement, des verres $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ et des verres $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$ . b) et d) présentent les valeurs de $T_g$ respectivement, des verres $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ et des verres $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$ . . . . .	71
 3.1 Cycle thermique d'élaboration des verres a) du système $BaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MgO$ , b) des systèmes $Al_2O_3-B_2O_3-RO$ ( $R = Ca$ ou $Ba$ ). . . . .	75
3.2 Verre élaboré en four à moufle et coulé sur plaque. . . . .	75
3.3 Particules et rayonnements d'intérêt produits lors des interactions électrons-échantillon dans un microscope électronique à balayage. . . . .	78
3.4 Différence de résolution spectrale sur la raie $K_{\alpha 1}$ du silicium (Si) par EDS (bleu) et WDS (rouge). . . . .	80
3.5 a) Représentation schématique de l'EBSD. Formation des pseudo-bandes de Kikuchi sur l'écran du détecteur. Adapté de [109]. et b) Cliché de diffraction obtenu sur de la fluorine. Adapté de [106]. . . . .	81

3.6	Analyse EBSD d'une céramique transparente obtenue à partir de la cristallisation totale et congruente d'un verre de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ . Adapté de [110]. . . . .	82
3.7	Représentation schématique de l'interaction des rayons-X avec les atomes d'un composé cristallin. . . . .	83
3.8	Courbe ATD typique d'un verre. Les différentes températures annotées correspondent à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de début de cristallisation ( $T_x$ ), la température de pic de cristallisation ( $T_p$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ). . . . .	87
3.9	Description schématique des différentes méthodes de détermination de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). . . . .	88
3.10	Dilatogramme typique d'un verre. . . . .	90
3.11	Photographie du porte échantillon du dilatomètre <i>SetSys 16/18 non-evo</i> ( <i>Setaram</i> ). . . . .	91
3.12	Schématisation de l'effet Raman. Raie centrale d'énergie E, correspondant à la diffusion de <i>Rayleigh</i> de l'onde incidente avec cette même énergie E. La diffusion Raman est représentée par les deux bandes d'énergie E-e ( <i>Stokes</i> ) et E+e ( <i>anti-Stokes</i> ) avec e, la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels initiaux et finaux. Extrait de [52]. . . . .	92
4.1	Photographie d'un morceau du verre 6.0Al coulé sur plaque. . . . .	98
4.2	Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire du verre 6.0Al. Échelle = 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	98
4.3	Diagrammes de diffraction des rayons-X des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al. . . . .	99
4.4	Courbes ATD des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al. . . . .	101
4.5	Dilatogrammes des verres élaborés 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al. . . . .	102
4.6	Photographie des échantillons dilatométriques (verre et vitrocéramiques) dérivés du verre 6.0Al. . . . .	103
4.7	Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al. * Raies de diffraction de $\text{ZrO}_2$ monoclinique utilisé comme étalon interne dans la partie 4.2.2. . . . .	104
4.8	Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 1.5Al. Échelle = 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	106
4.9	Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 1.5Al. Échelle = 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	107
4.10	Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 1.5Al. Échelle = 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	108
4.11	Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al. * raies de diffraction du carbure de tungstène (WC) issu des bols de broyage. . . . .	109

4.12 Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 3.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	110
4.13 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 3.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	111
4.14 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 3.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	113
4.15 Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al	114
4.16 Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 4.5Al. Échelle = 20 µm. . . . .	115
4.17 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 4.5Al. Échelle = 20 µm. . . . .	116
4.18 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 4.5Al. Échelle = 20 µm. . . . .	117
4.19 Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al	118
4.20 Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 6.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	120
4.21 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 6.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	121
4.22 Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 6.0Al. Échelle = 20 µm. . . . .	122
4.23 Diagramme de diffraction des rayons-X de ZrO <sub>2</sub> utilisé comme étalon interne. . . . .	127
4.24 Diagrammes de diffraction des rayons-X affinés des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al après un traitement thermique à 750°C durant (a) 1 h, (b) 24 h, (c) 48 h et (d) 168 h. . . . .	129
4.25 Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 1.5Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction (400×400 µm <sup>2</sup> , pas de 0.2 µm, échelle = 100 µm), b) cartographie 400×400 µm <sup>2</sup> , pas de 0.2 µm, échelle = 100 µm, c) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction (110×140 µm <sup>2</sup> , pas de 0.1 µm, échelle = 50 µm) et d) cartographie 110×140 µm <sup>2</sup> , pas de 0.1 µm, échelle = 50 µm. . . . .	134

4.26 Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 3.0Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ ), b) cartographie $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ , c) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.1 $\mu\text{m}$ , échelle = 35 $\mu\text{m}$ ) et d) cartographie $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.1 $\mu\text{m}$ , échelle = 35 $\mu\text{m}$ . . . . .	137
4.27 Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 4.5Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ ), b) cartographie $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ , c) cartographie $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.1 $\mu\text{m}$ , échelle = 70 $\mu\text{m}$ et d) cartographie $100 \times 150 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.1 $\mu\text{m}$ , échelle = 35 $\mu\text{m}$ . . . . .	139
4.28 Cartographie EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 6.0Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ ), b) cartographie $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 $\mu\text{m}$ , échelle = 100 $\mu\text{m}$ . . . . .	141
4.29 Évolutions des quantités de phases (en %surfacique) dans les échantillons vitrocéramiques : a) de phase amorphe, b) des phases $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ et $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , c) $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ monoclinique, d) $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ hexagonal, e) $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et f) $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{B}_6\text{O}_{16}$ . Les lignes servent de guide visuel. . . . .	143
4.30 Représentation de l'évolution de la proportion de phase monoclinique sur le total de phase $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dans les échantillons vitrocéramiques. M = monoclinique. H = hexagonal. L'incertitude associée aux valeur est de $\pm 5\%$ . . . . .	147
4.31 (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al. (b) Évolution du CET <sub>150–500°C</sub> et de la T <sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al. . . . .	148
4.32 (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al. (b) Évolution du CET <sub>150–500°C</sub> et de la T <sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al. . . . .	150
4.33 (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al. (b) Évolution du CET <sub>150–500°C</sub> et de la T <sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al. . . . .	151
4.34 (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al. (b) Évolution du CET <sub>150–500°C</sub> et de la T <sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al. . . . .	153
4.35 Évolutions des valeurs de CET <sub>150–500°C</sub> pour les échantillons ayant subi un traitement thermique à 750°C. . . . .	154

4.36 a) Schéma du test d'interaction joint/interconnecteurs. b) Photographie d'un assemblage avant traitement thermique. c) Photographie des assemblages après traitement thermique. . . . .	156
4.37 Cycle thermique imposé pendant le test d'interaction joint/interconnecteurs. . . . .	156
4.38 Photographie d'un échantillon après le test d'interaction joint/interconnecteurs. La couleur jaune est significative de la présence de Cr <sup>VI</sup> , ici dans BaCrO <sub>4</sub> . . . . .	157
4.39 Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 1.5Al après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000 µm, b) échelle = 700 µm, c) échelle = 50 µm. d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO <sub>4</sub> , échelle = 6 µm. . . . .	158
4.40 Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 3.0Al après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000 µm, b) échelle = 700 µm, c) échelle = 50 µm. d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO <sub>4</sub> , échelle = 4 µm. . . . .	159
4.41 Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 4.5Al après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000 µm, b) échelle = 700 µm, c) échelle = 50 µm. d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO <sub>4</sub> , échelle = 10 µm. . . . .	160
4.42 Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 6.0Al après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000 µm, b) échelle = 700 µm, c) échelle = 50 µm. d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO <sub>4</sub> , échelle = 50 µm. . . . .	161
5.1 Photographie d'un échantillon de verre CaBAL-45-30-25. . . . .	172
5.2 Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et cartographie élémentaire (Ba, Ca et Al) de deux verres préparés : BaBAL-39.8-55.2-5 (à gauche) et CaBAL-45-30-25 (à droite). Échelle = 20 µm. . . . .	173
5.3 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des verres BaBAL et CaBAL. . . . .	173
5.4 Décomposition des spectres Raman pour les verres (a) BaBAL et (b) CaBAL. Les lignes en tirets servent de guides visuels. . . . .	174
5.5 Courbes ATD des verres préparés : a) BaBAL-39.8-55.2-5, b) BaBAL-40-35-25, c) BaBAL-45-30-25, d) CaBAL-45-30-25, e) CaBAL-45-45-10 et f) CaBAL-50-35-15. . . . .	178
5.6 Dilatogrammes des verres (a) BaBAL et (b) CaBAL . . . . .	180
5.7 Photographie de l'échantillon de poudre de verre CaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 750°C. . . . .	181
5.8 Clichés MEB-BSE de la vitrocéramique BaBAL-39.8-55.2-5 après un traitement thermique de 1 h à 750°C. Les flèches jaunes indiquent des pores. Échelle = 200 µm (à gauche). Échelle = 50 µm (à droite). . . . .	182
5.9 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons BaBAL-39.8-55.2-5 traités thermiquement 1 h à 617°C (rouge) et 750°C (vert). . . . .	183

5.10 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons BaBAL-39.8-55.2-5 traités thermiquement 1 h à 617°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 µm. . . . .	184
5.11 Diagramme de diffraction des rayons-X sur poudre de l'échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. . . . .	185
5.12 Diagrammes de diffraction des rayons-X en température du verre BaBAL-40-35-25 (haut). Représentation en 2D des diagrammes de diffraction des rayons-X en température du verre BaBAL-40-35-25 (bas). . . . .	186
5.13 Cliché MEB-BSE de l'échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. Échelle = 50 µm. . . . .	186
5.14 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire de l'échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. Échelle = 5 µm. . . . .	187
5.15 Pointés EDS sur l'échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. . . . .	187
5.16 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons BaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 710°C (rouge) et 750°C (vert). . . . .	188
5.17 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons BaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 710°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 20 µm. . . . .	189
5.18 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 760°C (rouge) et 750°C (vert). . . . .	190
5.19 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 760°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 µm. . . . .	191
5.20 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAL-45-45-10 traités thermiquement 1 h à 670°C (rouge) et 750°C (vert). . . . .	192
5.21 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAL-45-45-10 traités thermiquement 1 h à 670°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 µm. . . . .	193
5.22 Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAL-50-35-15 traités thermiquement 1 h à 677°C (rouge) et 750°C (vert). . . . .	194
5.23 Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAL-50-35-15 traités thermiquement 1 h à 670°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 µm. . . . .	195
5.24 Dilatogrammes des vitrocéramiques préparées par traitement thermique de cristallisation. . . . .	199
5.25 Photographies de l'échantillon de verre CaBAL-50-35-25 après 0, 1, 5 et 25 jours d'immersion dans de l'eau ultrapure. . . . .	203
5.26 Pertes de masse normalisées par la surface des verres BaBAL et CaBAL en fonction du temps d'immersion dans l'eau ultrapure. Les lignes servent de guide visuel. . . . .	203
A.1 Courbes ATD du verre 5La. . . . .	214

A.2	Dilatogramme du verre 5La.	215
A.3	Diagramme de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 5La.	215
A.4	Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 5La. Échelle = 20 µm.	216
A.5	Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 5La. Échelle = 20 µm.	217
A.6	Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 5La. Échelle = 20 µm.	218
A.7	Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 5La avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 µm, échelle = 100 µm), b) cartographie $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de 0.2 µm, échelle = 100 µm.	219
A.8	(a) Dilatogrammes des vitrocéramiques issues du verre 5LaAl. (b) Évolution du CET <sub>150–500°C</sub> et de la T <sub>gd</sub> des vitrocéramiques issues du verre 5La.	220
A.9	Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 5La après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000 µm, b) échelle = 700 µm, c) échelle = 50 µm. d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO <sub>4</sub> , échelle = 20 µm.	221
A.10	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C	223
A.11	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C	224
A.12	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C	224
A.13	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C	225
A.14	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C	226
A.15	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C	227
A.16	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C	227
A.17	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C	228
A.18	Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 4.5Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C	229

A.19 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
4.5Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C . . . . .	230
A.20 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
4.5Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C . . . . .	230
A.21 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
4.5Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C . . . . .	231
A.22 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
6.0Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C . . . . .	232
A.23 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
6.0Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C . . . . .	233
A.24 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
6.0Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C . . . . .	233
A.25 Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre	
6.0Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C . . . . .	234

# Liste des Tableaux

2.1	Technologies d'électrolyse de l'eau. *PEM = <i>Proton exchange membrane</i> , **SOEC = <i>Solid Oxide Electrolysis Cells</i> , ***AEM = <i>Anion exchange membrane</i> [2]. . . . .	35
2.2	Composition chimique de l'acier AISI441 en %massique. La teneur en Fe est donnée par différence à 100 [39]. . . . .	44
2.3	Synthèse des propriétés attendues pour un joint d'étanchéité d'électrolyseur haute température. * Valeur indicative pour la géométrie actuelle du joint. . . . .	46
2.4	Compositions des verres d'oxydes sélectionnés pour l'étude de l'influence du rapport BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le système BaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO. . . . .	69
2.5	Compositions identifiées dans les systèmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R = Ca ou Ba) pour délimiter le domaine d'étude en accord avec les données de CET compilées. . . . .	72
3.1	Précursors utilisés pour l'élaboration des systèmes d'étude. . . . .	75
4.1	Compositions des verres élaborés : compositions nominales visées, déterminées par EDS et par EPMA. . . . .	100
4.2	Masses volumiques des verres élaborés déterminées par pycnométrie hélium. . . . .	100
4.3	Températures caractéristiques des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al. Les températures sont données avec une incertitude de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Les CET mesurés sont donnés avec $\pm 0.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ d'incertitude. . . . .	101
4.4	Valeurs de CET mesurés (DIL) et calculés (modèle de Appen) pour les verres étudiés [128]. . . . .	103
4.5	Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 1.5Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h. . . . .	105
4.6	Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 3.0Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h. . . . .	109
4.7	Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 4.5Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h. . . . .	114
4.8	Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 6.0Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h. . . . .	119

4.9	Bilan des phases cristallines identifiées dans les échantillons vitrocéramiques. (X) phase observée par MEB mais pas par DRX. . . . .	123
4.10	Coefficients d'absorption linéaire (LAC) aux rayons-X des phases cristallines identifiées. . . . .	127
4.11	Fractions massiques des phases cristallines et amorphe déterminées après affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld pour les échantillons vitrocéramiques préparés par traitement thermique à 750°C. . . . .	130
4.12	Quantifications surfaciques des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 1.5Al. M = monoclinique, H = hexagonal. . . . .	135
4.13	Paramètres cristallographiques des phases Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807). . . . .	136
4.14	Quantifications surfaciques des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 3.0Al. BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M = monoclinique, BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H = hexagonal. . . . .	138
4.15	Quantifications surfaciques des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 4.5Al. M = monoclinique, H = hexagonal. . . . .	140
4.16	Quantification surfacique des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 6.0Al. M = monoclinique, H = hexagonal. . . . .	142
4.17	Récapitulatif des proportions de phase BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (M) et hexagonale (H) dans les échantillon vitrocéramique . . . . .	146
4.18	Coefficients d'expansion thermique des phases cristallines identifiées dans les vit- rocéramiques. . . . .	147
5.1	Composition en oxydes (visée et analysée par EPMA) et densité des verres préparés dans les systèmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R = Ca ou Ba). . . . .	172
5.2	Fréquence et intensité des bandes Raman issues de la décomposition des spectres Raman des verres BaBAI. . . . .	175
5.3	Fréquence et intensité des bandes Raman issues de la décomposition des spectres Raman des verres CaBAI. . . . .	176
5.4	Températures caractéristiques des verres BaBAI et CaBAI déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ . ND = Non déterminé	177
5.5	Valeurs de T <sub>gd</sub> , T <sub>sd</sub> et CET <sub>300-400°C</sub> des verres BaBAI et CaBAI déterminées par dilatométrie. Les températures sont données avec $\pm 5^\circ\text{C}$ d'incertitude. Les CET mesurés sont donnés avec $\pm 0.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ d'incertitude. . . . .	179

5.6 Températures de début ( $T_{x1}$ ) et de pic ( $T_p$ ) du premier pic de cristallisation des verres BaBAL déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ . $ND =$ Non déterminée . . . . .	182
5.7 Compositions issues des pointés EDS sur l'échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à $750^\circ\text{C}$ . . . . .	187
5.8 Phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques issues des verres BaBAL . . . . .	189
5.9 Températures de début ( $T_{x1}$ ) et de pic ( $T_p$ ) du premier pic de cristallisation des verres CaBAL déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ . . . . .	190
5.10 Phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques issues des verres CaBAL . . . . .	195
5.11 Récapitulatif des phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques, CET <sub>300–400°C</sub> mesuré des vitrocéramiques et CET des phases cristallines pures. CET <sub>vol</sub> = CET volumique ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Les CET mesurés sont donnés avec $\pm 0.1 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ d'incertitude. Les CET <sub>vol</sub> calculés sont donnés avec $\pm 0.3 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ d'incertitude. . . . .	197
A.1 Composition du verre 5La: composition nominale visée, déterminée par EDS et par EPMA. Le lanthane est calculé par différence. . . . .	214
A.2 Phases cristallines identifiées dans les échantillons du verre 5La traités thermiquement à $750^\circ\text{C}$ pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h. . . . .	216
A.3 Quantification surfacique des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à $750^\circ\text{C}$ du verre 5La. M = monoclinique, H = hexagonal. . . . .	219
A.4 Coefficients d'expansion thermiques des phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques du verre 5La. . . . .	220
A.5 Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 1.5Al. . . . .	225
A.6 Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 3.0Al. . . . .	228
A.7 Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 4.5Al. . . . .	231
A.8 Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 6.0Al. . . . .	234
A.9 Masses volumiques calculées des phases cristallines d'après les données cristallographiques. . . . .	235

A.10 Coefficients d'expansion thermique ( $CET_{150-500^\circ\text{C}}$ ) des échantillons du système BaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO déterminés par dlatentométrie. Les $CET_{150-500^\circ\text{C}}$ sont donnés avec une incertitude de $\pm 0.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ . . . . .	236
A.11 Températures de transition vitreuse ( $T_{\text{gd}}$ ) des échantillons du système BaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO déterminées par dlatentométrie. Les $T_{\text{gd}}$ sont données avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ . . . . .	236

# 1

## Introduction

Dans le cadre de la transition énergétique et de la décarbonation industrielle, le dihydrogène et les perspectives qu'il offre constituent un sujet d'actualité majeur. L'hydrogène aujourd'hui disponible n'est pas une source d'énergie primaire mais un vecteur énergétique, principalement produit à partir de ressources fossiles [1]. La production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, apparaît alors comme un élément clé de la décarbonation. Ceci n'est valide que si l'électricité utilisée est effectivement bas carbone (nucléaire ou renouvelable). En France, le mix énergétique bas carbone est un atout majeur pour le déploiement de la production de dihydrogène décarboné par électrolyse de l'eau [2].

L'une des solutions technologiques envisagées pour la production de dihydrogène décarboné est l'électrolyse de la vapeur d'eau au voisinage de 800°C. Cette production est possible grâce à des systèmes d'électrolyseurs haute température (EHT). En mode inverse, ces systèmes peuvent produire de l'électricité en consommant du dihydrogène (pile à combustible). En anglais, on parle de "*Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC)*" en mode électrolyseur et de "*Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*" en mode pile à combustible. Le fonctionnement à haute température permet d'obtenir des rendements de conversion élevés. Néanmoins, ces températures nécessitent l'utilisation de joints d'étanchéité spécifiques [3].

Dans le cadre du développement des futures générations d'électrolyseurs de puissance, la problématique de l'étanchéité apparaît comme un sujet central pour l'amélioration des performances et de la fiabilité des systèmes. Au CEA/LITEN à Grenoble, un joint vitrocéramique commercial a été identifié comme solution de référence. Dans des électrolyseurs haute température, ce matériau s'est révélé performant jusqu'à des durées de 6700 heures minimum [4]. Le matériau de scellement employé est mis en place sous forme de barbotine car la géométrie est complexe et la surface à étancher est grande. Lors du traitement thermique de mise en forme, le matériau (initialement vitreux) cristallise rapidement ce qui a pour conséquence l'obtention d'un joint présentant des porosités [5]. De plus, l'étude de la cristallisation dans ce matériau a montré, entre autres, l'apparition de la phase celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) qui peut être délétère au vu de ses propriétés de dilatation thermique lorsqu'elle est stabilisée dans le système cristallin monoclinique [6, 7]. Ces deux points sont des pistes d'amélioration du matériau d'étanchéité actuellement utilisé. Des systèmes vitreux alternatifs sont également étudiés dans le but d'améliorer l'étanchéité des systèmes d'électrolyse [8, 9].

Le travail présenté ici consiste à étudier des verres et vitrocéramiques comme joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température. L'objectif est de déterminer l'impact de variations de composition sur la microstructure et les propriétés des vitrocéramiques obtenues après traitement thermique

de verres. Pour cela, trois familles de verres, et leurs vitrocéramiques dérivées, ont été étudiées. La troisième famille de verre a été mise de côté au profit des deux autres et ne sera donc pas décrite dans ce manuscrit. Celui-ci s'articule autour de 5 chapitres. Ces travaux ont été menés au sein du Laboratoire de Formulation et de Caractérisation des Matériaux minéraux (LFCM) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives de Marcoule, en collaboration avec l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges.

Le premier chapitre a pour but d'effectuer des rappels sur diverses notions importantes abordées au cours de ces travaux de thèse. Tout d'abord le contexte de la production de dihydrogène ( $H_2$ ) sera brièvement décrit. La technologie des électrolyseurs haute température (EHT) et les joints d'étanchéité nécessaires à ces systèmes seront présentés. Ensuite ce chapitre décrira le cahier des charges admis pour un joint d'étanchéité à base de verre pour EHT. Des rappels sur le verre ainsi que sur les vitrocéramiques seront effectués. Enfin, le choix des systèmes vitreux de l'étude sera présenté en se basant sur des travaux antérieurs.

Le deuxième chapitre décrit les différents protocoles de préparation des verres et des vitrocéramiques étudiés. Il précisera les techniques de caractérisation employées. Ce chapitre abordera notamment la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons-X sur poudre. Ces deux méthodes seront particulièrement utilisées pour caractériser les échantillons (vitreux et vitrocéramiques) de cette étude.

Le troisième chapitre présente l'impact de variations de la composition sur les propriétés du système  $BaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MgO$ , système de référence. Pour cela, l'impact du rapport  $BaO/Al_2O_3$  sur la cristallisation de ce système est étudié. Ce chapitre détaille les résultats des caractérisations physico-chimiques réalisées sur les verres préparés. La cristallisation dans ces verres est également étudiée : les phases cristallines sont identifiées et quantifiées par la méthode de Rietveld et par diffraction des électrons rétrodiffusés. Ensuite, les propriétés dilatométriques des vitrocéramiques obtenues sont mises en relation avec les évolutions microstructurales subies par les échantillons. Enfin, des tests d'interaction entre les matériaux et des interconnecteurs (AISI441) sont réalisés.

Le quatrième chapitre présente l'étude des verres d'aluminoborates de baryum et de calcium, effectuée en parallèle. Ces verres, initialement développés pour le scellement de pièces en titane (ou alliages à base de titane), sont sélectionnés car leurs propriétés semblent, *a priori*, adaptées à leur application en tant que joints de scellement pour EHT [10–16]. Ce chapitre expose les résultats des caractérisations physico-chimiques réalisées sur les verres préparés dans les systèmes

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ . La cristallisation dans ces verres est étudiée suite à la préparation d'échantillons vitrocéramiques. Grâce à la diffraction des rayons-X et à la microscopie électronique à balayage, les phases cristallines de ces échantillons sont identifiées. L'évolution des propriétés dilatométriques des échantillons vitrocéramiques est également mise en rapport avec les phases cristallines identifiées. Enfin, un test préliminaire de durabilité chimique est mené sur les verres élaborés car ils ont montré une certaine sensibilité à l'eau lors des expérimentations.

Enfin, ce manuscrit se clôt par une conclusion générale. Les principaux résultats de ces travaux de thèse sont rappelés et des perspectives pour approfondir les études sont proposées.

# 2

## État de l'art

### Sommaire

---

2.1	Le dihydrogène ( $H_2$ ) . . . . .	33
2.2	L'électrolyse de l'eau . . . . .	34
2.3	Les Électrolyseurs Haute Température (EHT) . . . . .	36
2.4	Les joints d'étanchéité pour EHT . . . . .	38
2.4.1	Les joints rigides . . . . .	39
2.4.2	Les joints ductiles . . . . .	40
2.4.3	Les joints en compression . . . . .	40
2.5	Cahier des charges d'un joint d'étanchéité à base de verre d'oxydes pour EHT .	41
2.5.1	Les propriétés thermomécaniques . . . . .	42
2.5.1.1	Le Coefficient d'Expansion Thermique . . . . .	42
2.5.1.2	Viscosité . . . . .	42
2.5.1.3	Interface et scellement . . . . .	43
2.5.2	Les propriétés chimiques . . . . .	44
2.5.3	Les propriétés électriques . . . . .	45
2.5.4	Synthèse du cahier des charges . . . . .	45
2.6	Rappels sur le verre . . . . .	46
2.6.1	Définition . . . . .	46

2.6.2	Le phénomène de transition vitreuse . . . . .	47
2.6.3	La structure du verre . . . . .	48
2.6.3.1	Le modèle de Zachariasen . . . . .	49
2.6.3.2	Le modèle du réseau aléatoire modifié . . . . .	51
2.6.4	La cristallisation dans les verres . . . . .	52
2.6.4.1	Théorie Classique de la Nucléation (CNT) . . . . .	52
2.6.4.2	Autres approches descriptives de la cristallisation . . . . .	57
2.7	Rappels sur les vitrocéramiques . . . . .	59
2.7.1	Définition . . . . .	59
2.7.1.1	Méthodes d'obtention d'une vitrocéramique . . . . .	60
2.7.2	Propriétés des vitrocéramiques . . . . .	62
2.7.3	Les agents de nucléation et les inhibiteurs de nucléation . . . . .	64
2.7.3.1	Les agents de nucléation . . . . .	64
2.7.3.2	Les inhibiteurs de nucléation . . . . .	66
2.8	Choix des matériaux d'étude . . . . .	67
2.8.1	Verres du système BaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO . . . . .	67
2.8.2	Aluminoborates d'alcalino-terreux . . . . .	70

---

L'objectif de ce chapitre est de faire des rappels sur les notions importantes abordées au cours de ces travaux. Tout d'abord nous décrirons brièvement le contexte de la production de dihydrogène ( $H_2$ ). La notion d'électrolyse de l'eau et les différentes technologies employées dans ce but seront abordées. Plus particulièrement, les électrolyseurs haute température ainsi que leur architecture seront décrits. Puis nous rappellerons les différentes technologies de joints d'étanchéité. Ensuite, le cahier des charges d'un joint d'étanchéité à base de verre pour le système considéré sera présenté. Par ailleurs, nous rappellerons des notions fondamentales sur le verre puis, sur les vitrocéramiques. Ce chapitre se conclura par le choix des systèmes considérés et les axes d'études suivis lors de ces travaux de thèse.

## 2.1 Le dihydrogène ( $H_2$ )

Le dihydrogène (et par abus de langage, l'hydrogène) est un vecteur énergétique, c'est à dire qu'il s'agit "*d'une forme d'énergie obtenue par transformation d'une autre forme d'énergie (chimique ou électrique, par exemple), et convertible, elle-même, en une autre forme d'énergie (chaleur ou électricité par exemple)*" [2].

Dans le monde, environ 100 millions de tonnes (Mt) d' $H_2$  sont consommées chaque année, et seulement 1% de ce dihydrogène est issu de production bas-carbone [1]. En France, 0.9 Mt de dihydrogène a été produite et consommée en 2024, ce qui génère 2.5% des émissions totales de  $CO_2$  en France [2]. Ce dihydrogène est principalement utilisé pour le raffinage pétrolier, la production d'ammoniac et d'engraiss et, la métallurgie. Actuellement, l'écrasante majorité du dihydrogène est produite à partir de ressources fossiles comme le méthane par exemple. La production mondiale d' $H_2$  représente environ 1 gigatonne de  $CO_2$ , soient 2.5% des émissions totales de  $CO_2$  dans le monde [2]. Cette production est issue de plusieurs technologies, mais la plupart utilise des énergies fossiles comme les gaz naturels (environ 60 Mt) ou le charbon (environ 20 Mt) comme précurseurs [1]. La production de dihydrogène faiblement émettrice de gaz à effet de serre est essentiellement issue de productions utilisant des énergies fossiles mais avec capture, stockage et utilisation du  $CO_2$  produit [1].

Cependant, la plupart des politiques énergétiques européennes, dont celle de la France, prévoit de futurs volumes de production et d'utilisation bien supérieurs aux volumes actuels [2]. L'objectif est de limiter la production de gaz à effet de serre lors de la production du dihydrogène. Pour cela les

plans de décarbonation visent la production de dihydrogène "vert" qui est un dihydrogène produit par électrolyse de l'eau et utilisant une source d'énergie électrique renouvelable (éolien et solaire, notamment) [2]. Il existe également la dénomination de dihydrogène "jaune" en Europe : il s'agit de dihydrogène produit par électrolyse de la vapeur d'eau et incluant l'énergie nucléaire comme énergie bas-carbone. Il existe d'autres couleurs de classification du dihydrogène, mais celles-ci ne seront pas développées [17].

Afin de décarboner l'industrie, le gouvernement français investit massivement dans la filière hydrogène : ce sont pas loin de 9 milliards d'euros qui y seront investis d'ici 2030 [18]. Du fait de son énergie principalement décarbonée, la France est bien placée pour produire du dihydrogène décarboné. La France mise donc sur une filière de production de dihydrogène par électrolyse de l'eau et vise une production de 0.6 Mt d'H<sub>2</sub> par an en 2030 [2].

## 2.2 L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse est un procédé par lequel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. L'électrolyse de l'eau réside en la dissociation de molécules d'eau pour donner du dioxygène gazeux à l'anode et du dihydrogène gazeux à la cathode. Cette réaction d'électrolyse de l'eau est présentée par l'[Equation 2.1](#) :



Il existe plusieurs technologies d'électrolyse de l'eau selon la nature de l'électrolyte. Il peut être liquide, avec un électrolyte alcalin correspondant à la dissolution d'un sel d'alcalin comme l'hydroxyde de potassium KOH dans l'eau (électrolyse alcaline). Une seconde option est d'utiliser un électrolyte solide, variante permettant de s'affranchir de l'électrolyte liquide. Les avantages et les inconvénients de ces technologies sont brièvement décrits dans le [Tableau 2.1](#).

**Tableau 2.1:** Technologies d'électrolyse de l'eau. \*PEM = *Proton exchange membrane*, \*\*SOEC = *Solid Oxide Electrolysis Cells*, \*\*\*AEM = *Anion exchange membrane* [2].

Type d'électrolyse	Avantages	Inconvénients
Électrolyse alcaline	Utilise des matériaux d'électrodes abondants et bon marché (acier, nickel)	Faibles rendements (60 - 65%) Très sensible aux variations de courant
Électrolyse à membranes échangeuses de protons (PEM)*	Fonctionne à température ambiante et est compatible avec des sources électriques intermittentes	Membranes polymères (chères et fragiles) assurant la neutralité électrique, milieu acide responsable de phénomènes de corrosion impliquant des catalyseurs à base de métaux nobles (platine et iridium) Rendements énergétiques au mieux de 65%
Électrolyse à haute température et à électrolyte solide d'oxydes (SOEC)**	La haute température (700 - 950°C) obtenue par couplage avec une source de chaleur, permet d'améliorer les rendements de façon significative (> à 80%) Catalyseurs utilisés à base de métaux non nobles (nickel, oxydes métalliques)	Les membranes céramiques adaptées à la haute température restent fragiles Le système supporte mal les variations de température
Électrolyses à membranes échangeuses d'anions (AEM)***	Catalyseurs utilisés à base de métaux non nobles (nickel, oxydes métalliques)	Technologie récente, encore loin de la maturité industrielle

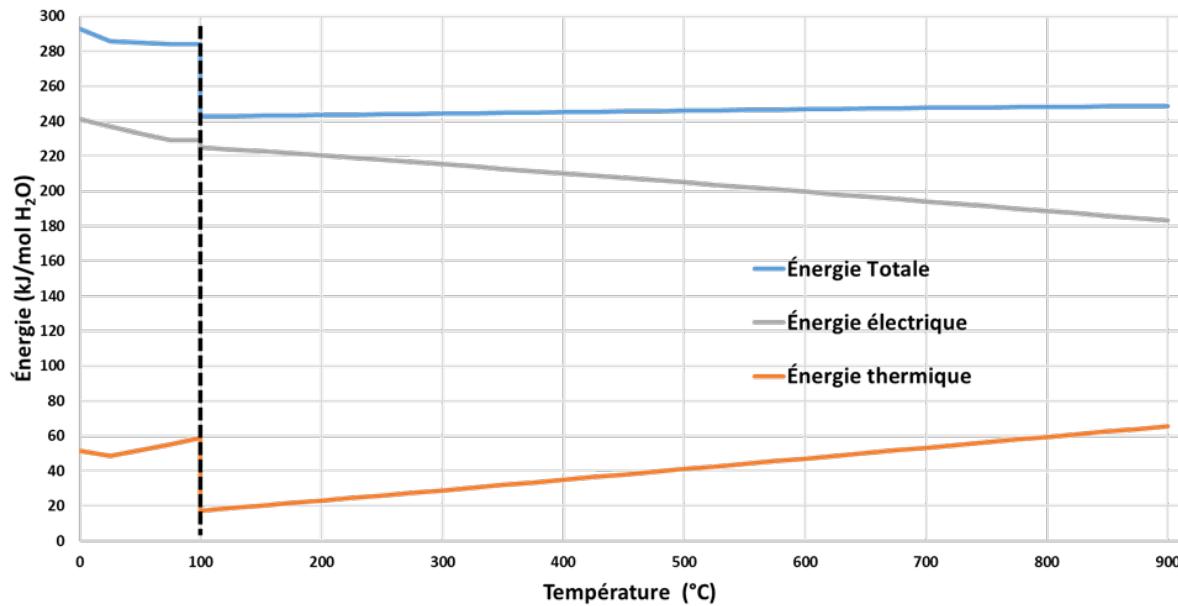
Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'électrolyse à haute température et à oxydes solides. L'efficacité de cette technologie repose sur la dissociation électrochimique de la vapeur d'eau à haute température. Ceci permet de réduire l'énergie électrique nécessaire à la dissociation de la vapeur d'eau. Cette méthode est viable si l'apport de chaleur est peu coûteux (récupération de chaleur fatale) [19]. En effet, dans les systèmes d'électrolyse à haute température, l'énergie totale nécessaire à la dissociation d'une molécule d'eau est décrite par l'[Equation 2.2](#) :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.2)$$

où  $\Delta H$  est la demande totale en énergie,  $\Delta G$  l'enthalpie libre de Gibbs (l'apport d'énergie électrique dans notre cas),  $T$  la température et  $\Delta S$  l'entropie ( $T\Delta S$  représente l'apport d'énergie thermique). Le terme  $\Delta G$  diminue lorsque  $T\Delta S$  augmente ([Figure 2.1](#)).

Cette méthode de production de l' $H_2$  est portée par les *Solid Oxide Cells* (SOC) qui sont des empilements de matériaux céramiques qui forment des cellules électrochimiques tout solide. Les électrolyseurs à haute température (EHT) sont eux-mêmes des assemblages de multiples cellules SOC. Le terme « *stack* » est souvent employé pour parler de ces empilements, dont l'objectif

premier est d'augmenter la surface d'électrode pour accroître la quantité d' $H_2$  produit [20].



**Figure 2.1:** Évolution des différents termes énergétiques intervenant dans l'électrolyse de l'eau en fonction de la température (Source : Logiciel HSC Chemistry (v.7.11)).

## 2.3 Les Électrolyseurs Haute Température (EHT)

Les systèmes d'électrolyseurs haute température sont généralement conçus selon deux géométries :

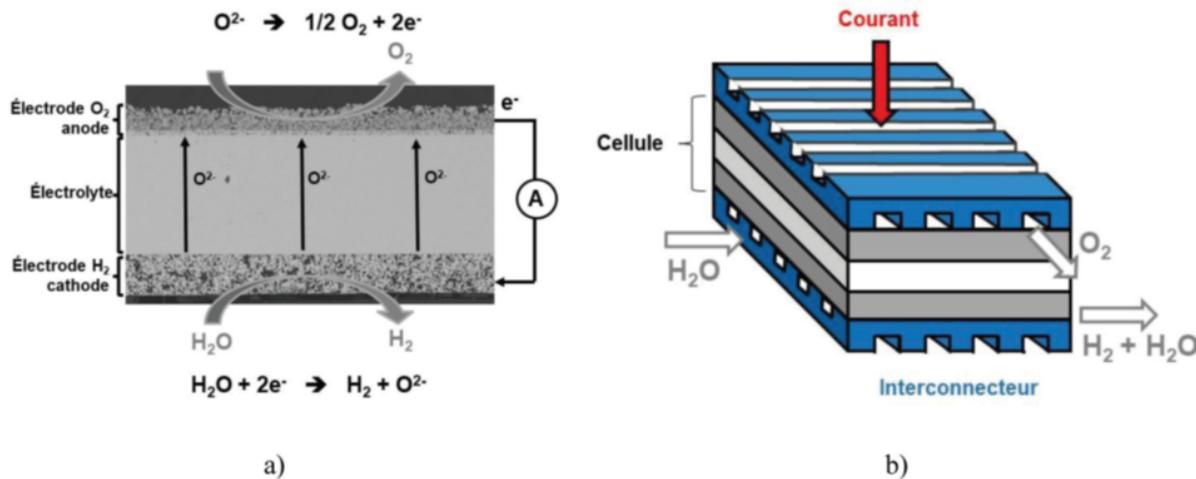
- Le concept de géométrie tubulaire est basé sur une cathode poreuse en forme de tube. Les différentes couches (interconnecteurs céramiques, électrolyte à base de zircone, ...) sont assemblées par différentes méthodes de déposition sur la cathode (plasma ou dépôt électrochimique en phase vapeur). L'ensemble présentant une grande résistance ohmique, il nécessite une température de fonctionnement entre 900 et 1000°C.
- Un EHT de géométrie plane est constitué d'empilements de matériaux céramiques et métalliques. Ces ensembles présentent une résistance ohmique élevée, mais plus faible que celle de la géométrie tubulaire grâce aux interconnecteurs métalliques et à la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte. Les températures de fonctionnement sont en général comprises entre 700 et 950°C [21].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les électrolyseurs de géométrie plane sont considérés (Figure 2.2).



**Figure 2.2:** Photographie d'un électrolyseur haute température. © CEA.

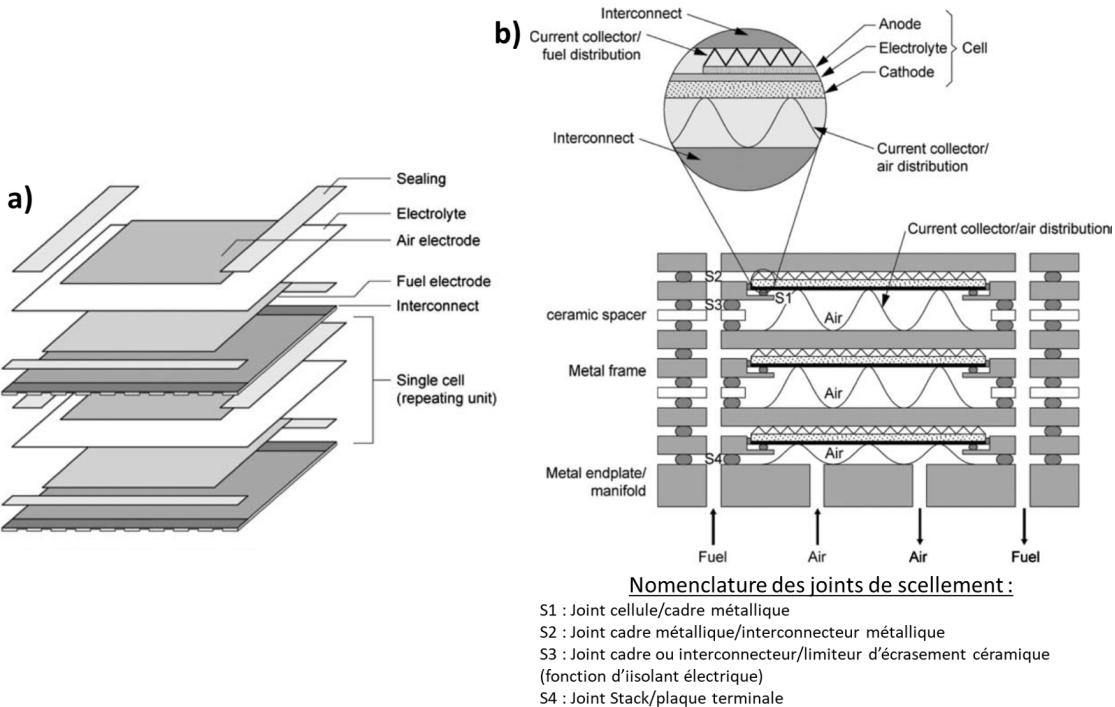
Les cellules électrochimiques utilisées dans les EHT de géométrie plane sont des assemblages de couches céramiques : une cellule, ou « *Solid Oxide Cell* » (SOC), est constituée d'une anode solide (matériau de type Lanthane Strontium Cobaltite - LSC), d'un électrolyte solide conducteur des ions O<sup>2-</sup> (matériau de type Zircone stabilisée à l'Yttrium - YSZ) et d'une cathode solide (matériau composite de type Nickel-Zircone stabilisé à l'Yttrium – Ni-YSZ). Ces cellules sont empilées et séparées par des interconnecteurs métalliques (AISI441, acier inoxydable ferritique) pour former des « *Single Repeat Unit* » (SRU). La [Figure 2.3](#) présente une coupe de SOC et le schéma d'une SRU. L'empilement de plusieurs SRU est appelé un « *Stack* ». Les stacks sont conçus pour utiliser des flux gazeux en parallèle, chacun ne devant pas se mélanger afin de garder une pureté des gaz produits en sortie. Ainsi la structure lamellaire du système (empilement de multiples cellules électrochimiques) rend la surface à étancher très importante.



**Figure 2.3:** a) Représentation d'une coupe de cellule électrochimique. b) Représentation schématique d'une « *Single Repeat Unit* ». Extrait adapté de [20].

Dans la structure d'un électrolyseur haute température, les joints d'étanchéité sont présents à de multiples emplacements et, scellent différents matériaux ([Figure 2.4](#)). Ces interfaces sont

généralement des matériaux métalliques et céramiques. De part leur fonction, les joints d'étanchéité seront également confrontés à des atmosphères  $H_2/H_2O$  et  $O_2$ .



**Figure 2.4:** a) Vue éclatée d'un électrolyseur à flux croisés. b) Schéma représentatif des différents joints présents dans un EHT de géométrie plane. Extrait adapté de [22].

Malgré une gamme de température de fonctionnement plus basse, la géométrie plane se heurte à plusieurs verrous technologiques, entre autres : la tenue mécanique face aux changements de température et le maintien d'une bonne étanchéité tout au long de la vie de l'électrolyseur. En effet, l'efficacité de l'électrolyseur se dégrade en particulier avec l'augmentation du taux de fuite du système et la dégradation des cellules électrochimiques [23, 24]. Pour pallier ce second point, la température de fonctionnement des EHT augmente au cours du temps. L'étanchéité est un facteur prépondérant dans ces systèmes de conversion d'énergie. Il est donc primordial d'employer des joints d'étanchéité qui résistent aux conditions extrêmes dans lesquelles fonctionnent les électrolyseurs haute température.

## 2.4 Les joints d'étanchéité pour EHT

Quelle que soit la technologie et l'architecture des systèmes d'électrolyse, les propriétés des joints d'étanchéité sont d'une grande importance pour la durabilité et l'efficacité de ces systèmes. Ces joints se trouvent à l'interface entre plusieurs éléments des électrolyseurs. En effet, ils empêchent

les fuites de gaz vers l'extérieur des systèmes, le mélange de gaz entre l'anode et la cathode (perte de pureté des gaz, combustion interne), ils maintiennent une cohésion entre les matériaux et enfin, ils assurent un rôle d'isolant électrique entre les interconnecteurs et les cellules d'électrolyse [25].

Différentes solutions existent pour répondre aux besoins de scellement des électrolyseurs haute température. Certaines d'entre elles sont brièvement rappelées ci-après avec leurs avantages et leurs inconvénients.

### 2.4.1 Les joints rigides

Les joints rigides ont une température de scellement dans ou supérieure à la gamme de températures de fonctionnement des électrolyseurs. Ce type de joint nécessite que le matériau employé ait un coefficient d'expansion thermique (CET) proche de ceux des matériaux à sceller. Les joints rigides les plus étudiés sont les verres et les vitrocéramiques [3, 22, 26, 27].

Les joints rigides à base de verre ou de vitrocéramique ont les avantages suivants [3] :

- le verre, au dessus de sa température de ramollissement, peut fluer afin d'épouser les interfaces des matériaux à joindre et ainsi créer des interfaces hermétiques ;
- les propriétés du verre peuvent être facilement contrôlées en agissant sur la composition de celui-ci ;
- le verre en cristallisant peut acquérir des propriétés nouvelles et favorables à son application en tant que joint d'étanchéité ;
- ce matériau est facile à produire, peu cher et peut s'adapter à de nombreuses mises en forme (pièce monolithique, poudre de verre, barbotine).

Cependant, les verres ne sont pas la solution parfaite : atteindre simultanément toutes les propriétés nécessaires à un joint d'étanchéité pour électrolyseurs est tâche ardue (voir paragraphe 2.5).

Les travaux récents et moins récents de *Tulyaganov et al.* [25], *Weil et al.* [28], *Sabato et al.* [29], *Donald et al.* [30], *Mahapatra et Lu* [3, 23], *Fergus* [27] ainsi que de *Singh et Walia* [31] faisant un bilan sur les solutions d'étanchéité pour EHT, suggèrent que les verres d'oxydes et vitrocéramiques dérivées, seraient les solutions les plus performantes au vu des propriétés attendues pour un joint de scellement dans des électrolyseurs haute température.

Dans la littérature, pour la plupart des solutions d'étanchéité à base de systèmes vitreux d'oxydes, il est d'abord question de verre lors de l'élaboration du joint de scellement. Ensuite, ces verres évoluent pour devenir des vitrocéramiques. Ainsi, le précurseur du joint peut être un verre qui

dévitrifie lors d'un traitement thermique de mise en forme préalable ou lors du fonctionnement de l'électrolyseur. Si elle est maîtrisée, cette cristallisation peut être bénéfique en renforçant les propriétés de la solution de scellement. Toute cristallisation n'est pas forcément délétère mais doit être caractérisée afin que son rôle et son évolution soient définis.

### 2.4.2 Les joints ductiles

Ces joints forment une interface solidaire avec les matériaux à étancher. Avoir un matériau ductile comme scellement permet une plus grande liberté sur les différences de coefficient d'expansion thermique. Typiquement, les brasures métalliques peuvent s'accorder aux contraintes mécaniques en subissant des déformations plastiques [27]. Les matériaux utilisés sont généralement des alliages car l'utilisation de métaux nobles (Au ou Pt), seuls capables de résister à des environnements fortement corrosifs, est très coûteuse. On trouve des études sur des brasures à base d'argent, de cuivre et des alliages contenant du titane [3]. Ces matériaux ont également de sérieux inconvénients [3, 26] :

- ils sont conducteurs électriques ;
- les interfaces sont difficiles à former avec les matériaux à sceller, des aides à la formation d'interface de qualité sont nécessaires ;
- ces matériaux sont sujets à la fragilisation par le dihydrogène ce qui dégrade les propriétés mécaniques de ceux-ci.

Les joints vitreux peuvent également être classés dans cette catégorie. Si leur température de ramollissement dilatométrique est inférieure à la température de fonctionnement maximale des EHT, alors on parlera de joint ductile ou pâteux. En comparaison de leurs homologues rigides, ces joints se déformeront plus facilement et s'accorderont aux contraintes appliquées. Cependant ils réagiront plus avec les interfaces [22].

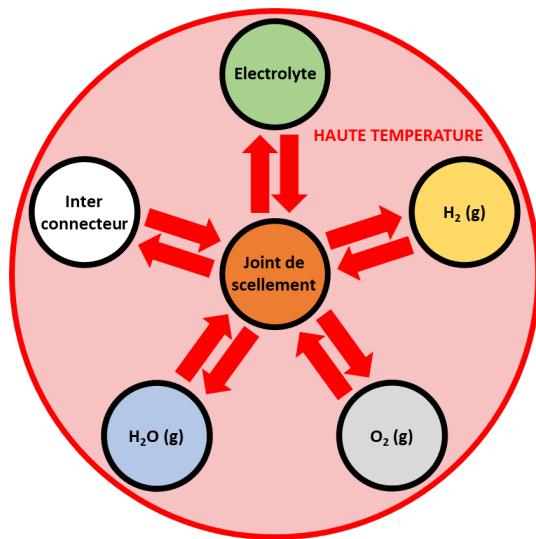
### 2.4.3 Les joints en compression

Ce type de joint repose sur l'application d'une compression supplémentaire sur le système. Ainsi, le système peut s'accorder de différences de CET existantes entre les matériaux à sceller [27]. Pour ce genre de joint, il est nécessaire que le matériau se déforme en réponse à la sollicitation mécanique et si cette déformation est suffisante pour assurer une étanchéité, le matériau n'a pas besoin de se lier aux substrats à sceller [3]. Entre autres, le mica peut-être utilisé en tant que joint en compression. Utilisé seul, le mica n'est pas un joint d'étanchéité suffisamment efficace, il est généralement utilisé comme base d'un joint hybride, mélangeant mica et autres matériaux

( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou fibres céramiques par exemple). Le CET du mica est de l'ordre de  $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ , ce qui représente une différence de CET non-négligeable avec les matériaux à sceller [3]. L'application d'un effort en compression n'est pas suffisant pour annuler l'augmentation de fuite produite par ces différences de CET. Le mica, en fonction de sa composition, peut contenir des ions alcalins ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  par exemple), et donc être un matériau présentant une faible résistivité électrique [3].

## 2.5 Cahier des charges d'un joint d'étanchéité à base de verre d'oxydes pour EHT

Pour développer un joint d'étanchéité répondant aux attentes du système, un cahier des charges doit être établi. L'architecture des électrolyseurs considérés lors de cette étude est une géométrie plane. Ces électrolyseurs ont une température de fonctionnement comprise entre 700 et 850°C. Ce cahier des charges aborde les propriétés thermomécaniques, chimiques, électriques et de scellement auxquelles doit répondre le matériau d'étanchéité. La Figure 2.5 présente un schéma des différentes interactions et conditions de fonctionnement dans lequel le joint d'étanchéité est considéré. Cependant, la différence de potentiel subie par le joint n'y est pas représentée [3, 8, 32, 33].



**Figure 2.5:** Représentation des interactions subies par un joint d'étanchéité dans un électrolyseur haute température. La différence de potentiel entre deux interconnecteurs et subie par le joint n'est pas représentée.

Le cahier des charges est établi en partant du principe que le joint de scellement est un matériau vitreux/vitrocéramique. Plus particulièrement il s'agira initialement d'un joint pâteux qui évoluera en vitrocéramique au cours du fonctionnement des électrolyseurs haute température.

## 2.5.1 Les propriétés thermomécaniques

### 2.5.1.1 Le Coefficient d'Expansion Thermique

Le Coefficient d'Expansion Thermique (CET) du matériau de scellement doit être compatible avec celui des matériaux avec lesquels il est en contact. Ce coefficient traduit la dilatation du matériau en fonction de la température. Généralement, le coefficient d'expansion thermique est associé à une plage de température de mesure (entre  $T_1$  et  $T_2$ ), la notation  $CET_{T1-T2^\circ C}$  est utilisée dans ce manuscrit. Au cours de la vie des électrolyseurs, des cycles thermiques sont à prévoir, qu'ils soient volontaires (maintenances) ou non (arrêts incidentels). C'est lors de ces cycles qu'une différence de CET pourrait créer des contraintes entre les différents matériaux et, amener à la rupture d'étanchéité du système (fissure du joint ou délamination des interfaces par exemple). Les matériaux en contact avec le joint d'étanchéité sont principalement les interconnecteurs et l'électrolyte.

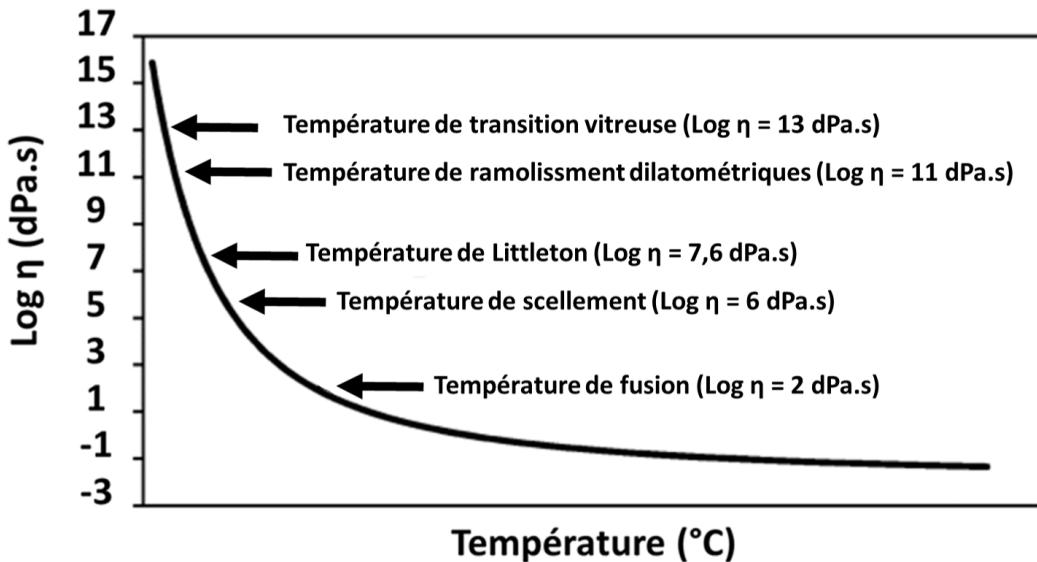
Les interconnecteurs sont généralement des aciers ferritiques contenant du chrome : Crofer22APU ou AISI441. Ces matériaux ont des  $CET_{25-800^\circ C}$  respectivement, de l'ordre de  $12 \times 10^{-6} K^{-1}$  et  $12.2 \times 10^{-6} K^{-1}$  [4, 34]. Le joint se trouvant à l'interface entre deux interconnecteurs est celui subissant les contraintes mécaniques les plus fortes. En plus de ces interconnecteurs, le matériau de scellement est en contact avec l'électrolyte solide. Dans les systèmes visés par l'étude, l'électrolyte est constitué de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Ce matériau présente un  $CET_{25-800^\circ C}$  aux alentours de  $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  [35]. Le joint à cette interface subit moins de contraintes mécaniques mais est crucial pour la bonne séparation des gaz ( $H_2/H_2O$  et  $O_2$ ).

Les CET respectifs des matériaux en contact n'étant pas strictement équivalents, une gamme de valeur de CET doit être définie pour le matériau d'étanchéité. *Schilm et al.* [8] considèrent qu'une différence de CET de  $1 \times 10^{-6} K^{-1}$  est acceptable pour un verre d'étanchéité. Dans ce travail, la gamme de CET choisie pour un joint d'étanchéité dans les conditions décrites pour ces systèmes sera de  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$  à  $13 \times 10^{-6} K^{-1}$  sur la gamme de température  $25^\circ C$  - température de transition vitreuse du joint.

### 2.5.1.2 Viscosité

Préalablement au fonctionnement des électrolyseurs, un traitement thermique est effectué afin de mettre en place les joints et étancher le système (enverrage). Pour cela, il est défini dans la littérature qu'une viscosité entre  $10^6 - 10^9 dPa.s$  est idéale pour la mise en place du joint d'étanchéité [36]. Cette gamme de viscosité correspond à des température avoisinant la température

de Littleton, température de ramollissement du verre (Figure 2.6). Il est également avancé qu'une viscosité supérieure à  $10^9 \text{ dPa.s}$  est idéale afin de conserver l'étanchéité et que le joint reste en place dans le système aux températures nominales de fonctionnement.



**Figure 2.6:** Schéma représentatif d'une courbe de viscosité d'un verre et températures caractéristiques associées.

La solution d'étanchéité actuellement utilisée au CEA/LITEN a une viscosité de l'ordre de  $10^5 - 10^7 \text{ dPa.s}$  aux températures de fonctionnement et de l'ordre de  $10^4 \text{ dPa.s}$  lors de l'étape de scellement. Néanmoins, ce système cristallise rapidement : ceci influe sur la viscosité du système lors de sa mise en place et lors du fonctionnement des électrolyseurs [7].

Il est préférable d'avoir un joint d'étanchéité (vitreux ou vitrocéramique) ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) plus faible que les températures de fonctionnement des EHT. Cela permet de se situer dans un domaine de températures où les tensions internes du matériau sont relâchées (domaine plastique). En conséquence, le matériau est moins enclin aux fissures et cela peut potentiellement permettre, suite à un arrêt du système, la cicatrisation des fissures lors de remontées en température au-dessus de la température de ramollissement du joint [23].

### 2.5.1.3 Interface et scellement

Le joint doit mouiller et se lier aux interfaces de manière uniforme pour obtenir un bon scellement, sans pores ni fissures [23, 30]. Afin d'assurer une bonne étanchéité, il est préférable que le joint présente le moins de porosité possible [25]. La mise en forme initiale du joint impacte fortement

ce dernier paramètre. Un joint conduisant à une étanchéité suffisante sera caractérisé par un système présentant un flux de fuite inférieur à  $1 \times 10^{-4} \text{ mbar.L.s}^{-1}$  afin d'éviter une fuite des gaz et leur mélange durant le fonctionnement des électrolyseurs [28, 37]. Cette valeur dépend de la géométrie du joint : elle est donnée à titre d'exemple et ne représente pas un critère prioritaire durant ce travail de thèse.

### 2.5.2 Les propriétés chimiques

Idéalement, aucune ou peu de dégradations chimiques aux interfaces entre le joint et les matériaux en contact ne doivent être observées. Une affinité chimique entre le joint d'étanchéité et les matériaux à étancher est recherchée afin d'avoir un scellement performant. L'interface principale considérée (interconnecteurs en AISI441) est un acier inoxydable ferritique à haute teneur en chrome (Tableau 2.2). Le contact prolongé et à haute température du joint et des interconnecteurs impliquera l'interdiffusion d'éléments de l'un dans l'autre. Le chrome est souvent cité comme élément pénalisant dans ces systèmes. En effet, la diffusion du chrome dans le verre pourrait amener à la formation de chromates d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Les premiers ont des températures de fusion aux alentours de 800°C, ils peuvent ensuite se vaporiser, créer des porosités et déstabiliser le réseau vitreux [23]. Les seconds présentent de fortes anisotropies de CET, leur apparition à l'interface joint/interconnecteur pourrait induire de la fissuration et donc des fuites [8]. Cette formation n'est observée qu'au point triple air/joint/interconnecteur. Par exemple, le chromate de baryum ( $\text{BaCrO}_4$ ) présente un  $\text{CET}_{25-813^\circ\text{C}}$  de  $16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon son axe a,  $33.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon son axe b et  $20.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon son axe c [38].

**Tableau 2.2:** Composition chimique de l'acier AISI441 en %massique. La teneur en Fe est donnée par différence à 100 [39].

AISI441	Fe	Cr	Mn	Si	Ti	Nb	Ni	C	S	P	N
%massique	80.605	17.56	0.35	0.59	0.173	0.39	0.26	0.015	0.001	0.03	0.017

Lors de son fonctionnement, un EHT produira du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et du dioxygène ( $\text{O}_2$ ) à partir de vapeur d'eau à haute température. Ce fonctionnement impose des atmosphères contraignantes pour tous les matériaux en contact avec ces atmosphères. Il est donc important que le joint d'étanchéité résiste à des atmosphères oxydantes, réductrices et humides aux températures nominales de fonctionnement.

Les EHT ont des durées de vie attendues dépassant les 40 000 heures ( $\sim 4.5$  ans) [29]. Certains démonstrateurs de géométrie plane ont déjà atteint les 100 000 heures de fonctionnement [40].

Le joint d'étanchéité doit donc être stable (composition, microstructure, propriétés) face à des températures allant de 700 à 850°C sur de longues durées. Si le matériau choisi est un verre, il pourra être maintenu à une température supérieure à sa température de transition vitreuse sur de longues durées, il sera alors probablement sujet à la cristallisation. Cette cristallisation peut être bénéfique comme délétère pour les propriétés du joint. De plus, une cristallisation non-congruente dans le matériau modifiera la composition de la matrice vitreuse résiduelle. Si celle-ci est complètement différente de la composition initiale, on peut s'attendre à des propriétés différentes également. C'est pourquoi une connaissance de l'état cristallin du joint au cours du fonctionnement des EHT est nécessaire afin de connaître l'évolution des propriétés de celui-ci [23, 41, 42].

### 2.5.3 Les propriétés électriques

Afin d'éviter les courts-circuits et la baisse d'efficacité des EHT, le joint doit être isolant électrique aux températures de fonctionnement. La résistivité électrique du joint dépend principalement de sa composition, mais celle-ci doit être supérieure à  $10^4 \Omega.cm$  dans les gammes de températures de fonctionnement des électrolyseurs [23, 25, 36, 42]. Pour cela il est recommandé d'éviter l'emploi d'éléments alcalins dans la formulation du joint afin de ne pas induire de conduction ionique dans le matériau.

### 2.5.4 Synthèse du cahier des charges

Le Tableau 2.3 synthétise les propriétés attendues pour un joint d'étanchéité d'électrolyseur haute température. Le travail effectué au cours de cette thèse sera essentiellement concentré sur le paramètre de coefficient d'expansion thermique.

**Tableau 2.3:** Synthèse des propriétés attendues pour un joint d'étanchéité d'électrolyseur haute température. \* Valeur indicative pour la géométrie actuelle du joint.

Propriétés thermomécaniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CET<sub>25°C-T<sub>g</sub></sub> entre 10 et <math>13 \times 10^{-6} K^{-1}</math></li> <li>- Viscosité entre <math>10^6 - 10^9 dPa.s</math> à la température de scellement           <ul style="list-style-type: none"> <li>- T<sub>g</sub> &lt; T<sub>fonctionnement</sub> : relâchement des tensions internes</li> <li>- Un matériau présentant peu de pores et assurant une étanchéité avec un flux de fuite inférieur à <math>1 \times 10^{-4} mbar.L.s^{-1}</math>*</li> </ul> </li> </ul>
Propriétés chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Idéalement pas de dégradations chimiques aux interfaces</li> <li>- Résistance face aux atmosphères oxydantes, réductrices et humides entre 700 et 850°C</li> <li>- Stabilité chimique et microstructurale à températures élevées (700-850°C) pour de longues durées (<math>\sim 40\ 000</math> h)</li> <li>- Prévention de la volatilisation des composants du joint</li> </ul>
Propriétés électriques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Une résistivité électrique <math>&gt; 10^4 \Omega.cm</math> entre 700 et 850°C</li> </ul>

## 2.6 Rappels sur le verre

Les solides peuvent être classés en deux catégories : les cristallins et les amorphes. Les premiers sont des matériaux présentant une structure ordonnée et périodique de la courte à la longue distance. Les seconds diffèrent de cette définition du fait de leur apparent désordre à moyenne et longue distance. Le verre en fait partie. Le verre est défini par Zarzycki [43] en 1982 : "*Un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.*".

### 2.6.1 Définition

Une définition revue et augmentée a été proposée par Zanotto et Mauro [44] en 2017 : "*Le verre est un état hors-équilibre, non-cristallin et condensé de la matière qui présente le phénomène de transition vitreuse. La structure des verres est similaire à celle des liquides surfondus dont ils sont issus, et ils se relaxent spontanément vers un état de liquide surfondu. Leur destin final, dans une limite de temps infini, est de cristalliser.*". Les notions abordées dans ces définitions sont approfondies dans les paragraphes suivants.

Il existe différentes familles de verres, entre autres :

- Les verres d'oxydes, composés d'oxydes tels que SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ... Ils sont très utilisés dans l'industrie, par exemple les verres sodocalciques (SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO) pour la production de bouteilles.
- Les verres de chalcogénures, composés d'éléments chalcogènes. Ce sont généralement des

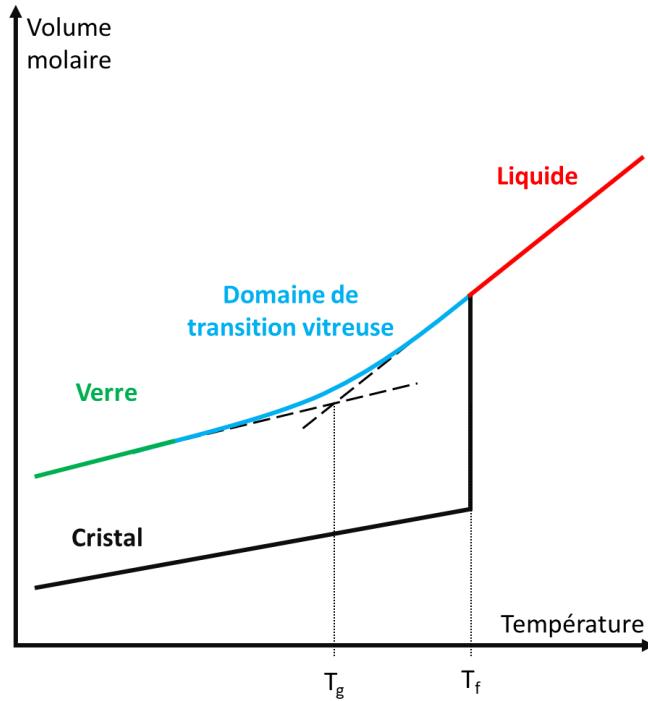
systèmes vitreux binaires ou ternaires (Ge-Se, As-Se, As-S, Ga-Na-S). Les verres de Te-Se sont utilisés pour leurs propriété de transparence aux infrarouges par exemple.

- Les verres organiques, issus de la vitrification de composés (toluène, glucose...) ou de polymères (polyéthylène, polystyrène...). Ils servent par exemple pour les verres à lunettes de vue car ils sont légers et résistants aux chocs.

Les paragraphes suivants détailleront principalement les verres d'oxydes dont les propriétés nous intéressent dans le cadre de ces travaux de thèse.

## 2.6.2 Le phénomène de transition vitreuse

Lorsqu'un matériau qui se trouve dans un état stable fondu au dessus de température de fusion  $T_f$  est refroidi, deux scénarios peuvent se produire : la cristallisation ou la vitrification. En suivant l'évolution du volume molaire occupé par le matériau en fonction de la température, on peut distinguer ces deux phénomènes ([Figure 2.7](#)). On constate qu'à la  $T_f$  le matériau peut subir une forte contraction de volume jusqu'à atteindre un nouvel état stable : le solide cristallin. Le deuxième scénario est la diminution continue du volume en suivant l'extrapolation des variations subies au dessus de  $T_f$ . Le matériau entre alors dans un état métastable : le liquide surfondu. Lors du passage par l'état de liquide surfondu, le matériau ne subit pas de réarrangement structural important comme pour le passage de l'état liquide à solide cristallin. Lorsque le liquide surfondu atteint une viscosité de l'ordre de  $10^{12} \text{ Pa.s}$  il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation du volume. Cette pente rejoint celle du solide cristallin mais, le volume final atteint est différent de celui du solide cristallin. L'intersection entre les extrapolations des ces courbes permet de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ce matériau métastable, ayant une structure proche de celle du liquide et les propriétés du solide en dessous de  $T_g$ , est un verre [45].

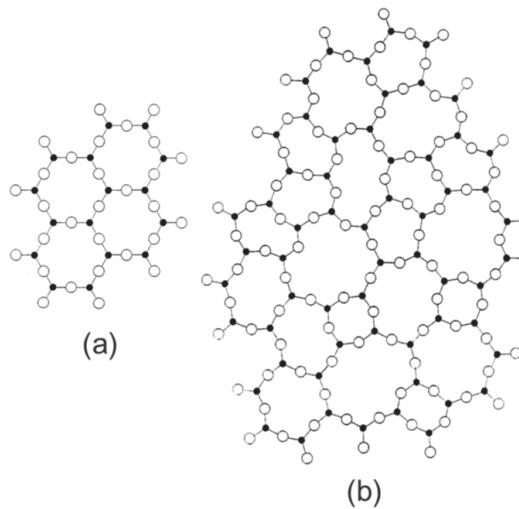


**Figure 2.7:** Évolution du volume molaire d'un matériau en fonction de la température. Différence entre la cristallisation et la vitrification.

L'appellation "domaine de transition vitreuse" est plus correct pour décrire ce phénomène : en effet, la valeur que prend la  $T_g$  dépend de la vitesse de refroidissement du matériau. Une vitesse de refroidissement plus élevée impliquera un phénomène de transition vitreuse à plus haute température, alors qu'une vitesse plus faible impliquera un phénomène de transition vitreuse à plus basse température [46]. Ce phénomène peut être suivi par analyse thermique différentielle (ATD) par exemple (voir Chapitre 3).

### 2.6.3 La structure du verre

L'absence d'ordre à longue distance dans les verres leur confère des propriétés isotropes, c'est à dire qu'aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les éléments constitutifs de la structure des verres sont ordonnés à courte distance (quelques angströms) mais sont répartis aléatoirement dans l'ensemble du matériau. La Figure 2.8 représente schématiquement la différence de structure entre un cristal et un verre.



**Figure 2.8:** Représentation schématique d'une structure (a) cristalline, (b) vitreuse. Extrait de [47].

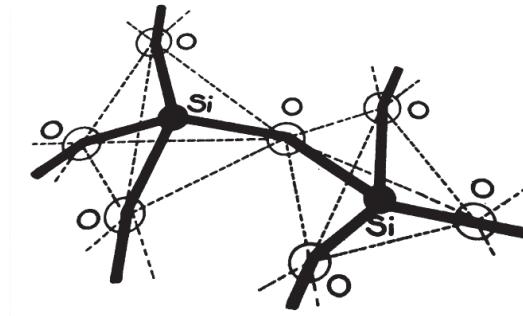
#### 2.6.3.1 Le modèle de Zachariasen

Il existe différents modèles structuraux pour les verres. L'un d'eux, proposé par *W.H. Zachariasen* [47] en 1932 pour décrire les verres d'oxydes, se base sur l'idée d'un réseau aléatoire et continu d'unités élémentaires. Ces unités sont reliées entre elles par les sommets des polyèdres qu'elles forment. *W.H. Zachariasen* établit 4 conditions pour la formation d'un verre d'oxyde de type  $A_xO_y$  :

- Chaque atome de A doit être entouré par des atomes d'oxygène (3 ou 4) et former un polyèdre ;
- Ces polyèdres doivent être reliés les uns aux autres par leurs sommets ;
- Chaque polyèdre doit être relié à trois autres polyèdres afin de créer un réseau tridimensionnel ;
- Les atomes d'oxygène sont, au maximum, impliqués dans 2 liaisons avec un atome A.

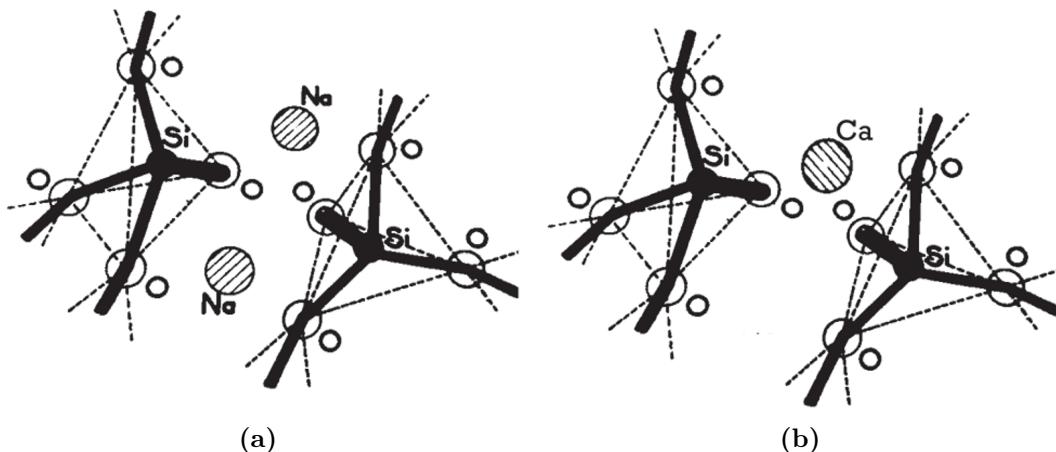
En se basant sur ces règles, *W.H. Zachariasen* répartit les oxydes selon 3 classes distinctes :

- **Les oxydes formateurs de réseaux**, qui à eux seuls peuvent former un réseau vitreux ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ). On peut prendre l'exemple de  $SiO_2$  qui peut former un réseau continu et désordonné de tétraèdres  $[SiO_4]$  où chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium (Figure 2.9). On observe les mêmes liaisons Si–O–Si que dans la silice cristallisée, la seule différence étant l'agencement des tétraèdres  $[SiO_4]$  les uns par rapport aux autres. Dans le réseau vitreux les angles entre tétraèdres sont variés et répartis aléatoirement.



**Figure 2.9:** Représentation d'un pont Si–O–Si entre deux tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ . Extrait de [43].

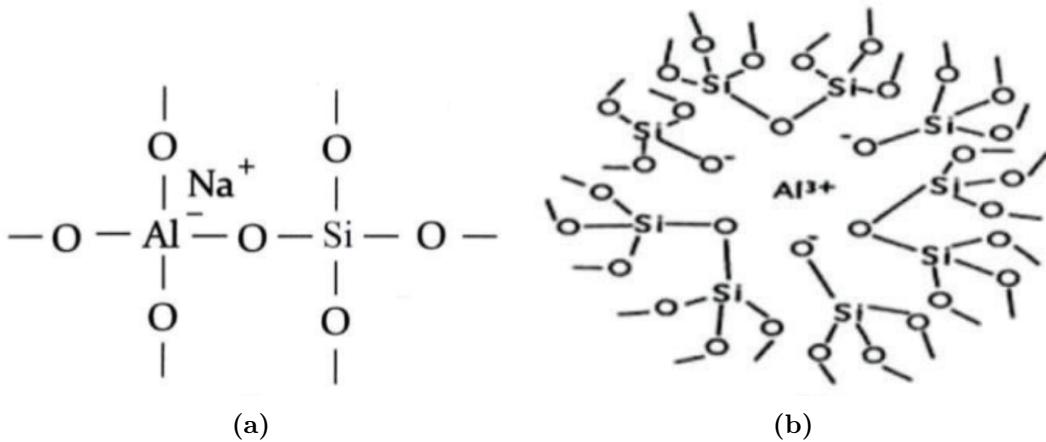
- **Les oxydes modificateurs de réseaux**, qui ne peuvent pas former de réseau vitreux à eux seuls mais qui peuvent modifier la structure d'un réseau vitreux existant. Les oxydes d'alkalins ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , ...) et d'alkalino-terreux ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ , ...) constituent la majeure partie de cette classe. Ces oxydes ont pour effet de rompre des liaisons oxygène/formateur de réseau et les cations chargés positivement vont alors compenser les charges négatives nouvellement créées. Ces charges sont localisées sur des atomes d'oxygène qui sont désormais non-pontants (car ils ne lient plus 2 atomes de formateur de réseau). Cette dépolymérisation du réseau vitreux a pour effet de le rendre moins « rigide ». La nature du cation introduit dans le réseau importe du fait de sa charge et de sa taille. Les ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  n'auront pas le même impact. La capacité de compensation de charges est doublée pour  $\text{Ca}^{2+}$ . La Figure 2.10 montre la différence entre ces 2 cations : pour compenser la rupture d'une liaison Si–O–Si, deux ions  $\text{Na}^+$  sont nécessaires, alors qu'un seul ion  $\text{Ca}^{2+}$  permettra de compenser les charges nouvellement créées.



**Figure 2.10:** Représentation de la coupure d'une liaison Si–O–Si entre deux tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  par l'ajout d'un modificateur de réseau (a)  $\text{Na}_2\text{O}$  et (b)  $\text{CaO}$ . Extrait adapté de [43].

- **Les oxydes intermédiaires**, qui n'appartiennent pas aux deux classes précédemment définies.

Ces oxydes sont caractérisés par deux comportements différents suivant la composition du verre : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs (mais ne peuvent pas former un réseau à eux seuls), soit ils se comportent comme des oxydes modificateurs. Par exemple, l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  dans un verre silicaté peut se retrouver en tétraèdres  $[\text{AlO}_4]^-$  (coordinence 4) où il se lie aux tétraèdres de formateurs de réseau et la charge supplémentaire est compensée par un alcalin (ou alcalino-terreux) (Figure 2.11a). Il peut également adopter la forme  $[\text{AlO}_6]$  (coordinence 6) qui se structure de telle sorte que l'environnement de l'atome d'aluminium est composé de 3 atomes d'oxygène pontant et 3 atomes d'oxygène non-pontant (Figure 2.11b). L'aluminium peut également se trouver en coordinence 5 dans certains systèmes vitreux, ce cas n'est pas présenté ici [48].



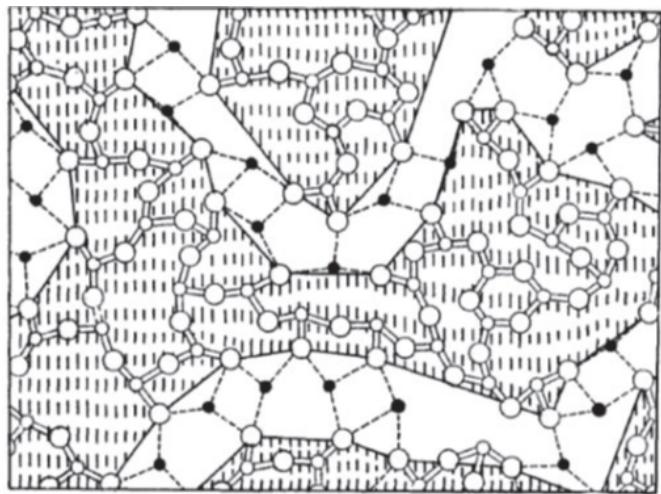
**Figure 2.11:** Représentation du rôle structural de l'aluminium : (a) formateur de réseau, (b) modificateur de réseau. Extrait adapté de [49].

Ces règles basées sur des observations empiriques ne permettent pas de décrire la totalité des matériaux pouvant vitrifier. En effet, ces considérations structurales sont limitantes. D'autres critères basés sur le type de liaison, l'électronégativité ou la force de liaison ont également été développés. Toutefois, chacun de ces modèles souffrent de nombreuses exceptions [43, 50].

### 2.6.3.2 Le modèle du réseau aléatoire modifié

Plus récemment, des techniques de caractérisation comme l'*Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)* ont permis d'affiner le modèle de Zachariasen : G. N. Greaves [51] a proposé le « modèle du réseau aléatoire modifié » (ou *Modified Random Network (MRN)* en anglais). Ce modèle, basé sur l'étude d'un verre binaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , propose que les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  sont polymérisés et forment un domaine séparé des ions alcalins. Ces derniers, formeraient leur propre domaine arrangé en « clusters » d'ions alcalins. Ainsi, ce second domaine formerait des canaux,

appelés « canaux de Greaves » [48]. Ces différents canaux et domaines formeraient donc un réseau tridimensionnel (Figure 2.12).



**Figure 2.12:** Représentation à 2 dimensions du réseau aléatoire modifié. Les zones hachurées représentent les domaines  $[\text{SiO}_4]$  polymérisés, les zones blanches les canaux de Greaves. Extrait adapté de [51].

## 2.6.4 La cristallisation dans les verres

La cristallisation est le processus par lequel un matériau ordonné (cristal) est obtenu à partir d'un matériau désordonné (liquide ou liquide surfondu). Cette cristallisation peut être subie ou maîtrisée (dévitrification lors du refroidissement). Dans les verre d'oxydes, ce phénomène est observé à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (domaine du liquide surfondu). Le verre étant un solide métastable, cela implique qu'il va continuellement évoluer vers un état thermodynamique stable (le cristal) et ce, même à des température inférieures à la  $T_g$ . Néanmoins, la cinétique est suffisamment lente pour considérer que le verre n'évolue pas [45].

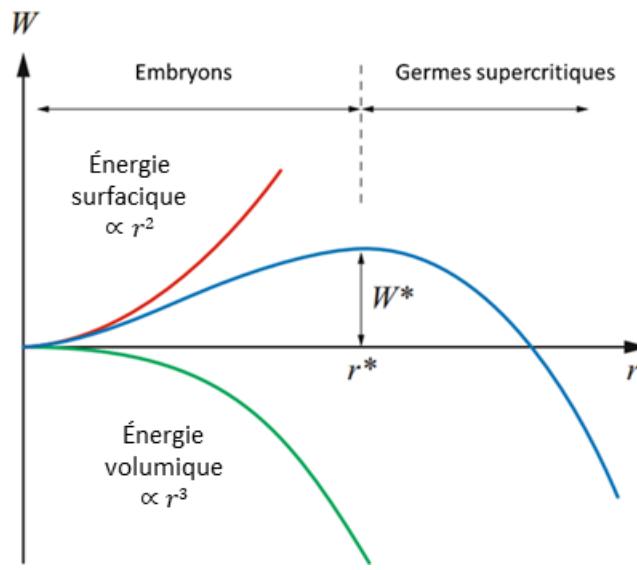
### 2.6.4.1 Théorie Classique de la Nucléation (CNT)

La cristallisation est généralement décrite par un processus à deux étapes : la nucléation et la croissance. Une description semi-empirique de ce phénomène peut être effectuée grâce à la Théorie Classique de la Nucléation (CNT pour "*Classical Nucleation Theory*"). Cette théorie est basée sur deux hypothèses principales : la sphéricité des germes cristallins formés et leur homogénéité (composition, structure, densité et propriétés) avec la phase cristalline macroscopique, quelle que soit leur taille [52].

### (a) La nucléation

Cette première étape nécessaire à la cristallisation peut se produire de deux façons différentes :

- **La nucléation homogène** correspond à un événement aléatoire se produisant dans le matériau s'il est structuralement, chimiquement et énergétiquement équivalent en tout point de son volume. Cet événement est la formation "d'embryons cristallins" suite à des fluctuations locales de densité, de composition ou d'entropie [45]. L'existence de ces embryons cristallins est dépendante de deux paramètres thermodynamiques : la variation d'énergie de surface  $\sigma$  (positive pour une création de surface en interface avec le verre fondu) et la variation de l'énergie libre volumique  $\Delta G$  (négative dans le cadre du passage d'un liquide surfondé à un cristal). Ces paramètres évoluent respectivement, avec le carré et avec le cube du rayon de l'embryon cristallin ( $r$ ). Le travail ( $W_{\text{homogène}}$ ) nécessaire à la formation d'un embryon est donné par l'[Equation 2.3](#). La compétition entre l'augmentation d'énergie liée au premier terme et la diminution d'énergie liée au second terme est représenté sur la [Figure 2.13](#). Pour un certain rayon dit "rayon critique" ( $r^*$ ), l'embryon est stable dans le système et peut être considéré comme un germe cristallin (ou germe supercritique). C'est alors sur ce germe que la croissance cristalline peut débuter [53]. Les termes de rayon critique  $r^*$  et de travail critique ( $W^*$ ) nécessaires à la formation de ce germe cristallin sont donnés respectivement, par l'[Equation 2.4](#) et par l'[Equation 2.5](#).

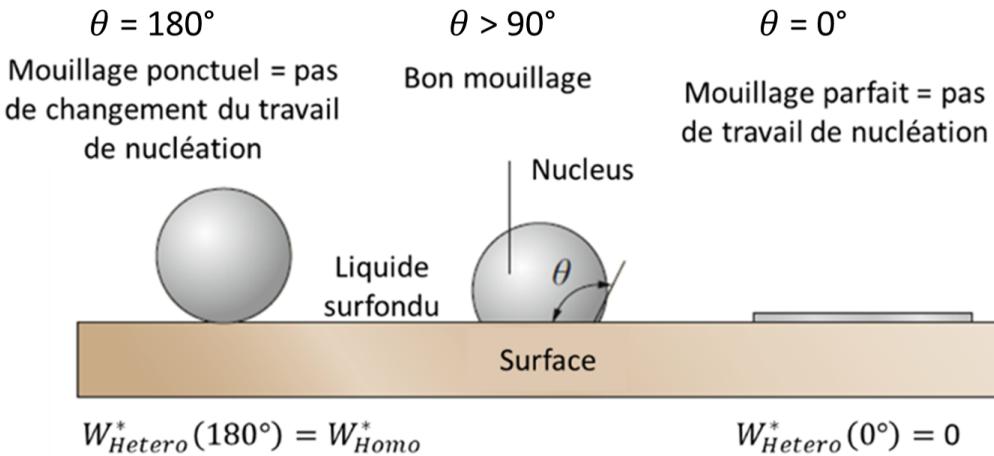


**Figure 2.13:** Variation du travail ( $W$ ) nécessaire à la formation d'un embryon sphérique de rayon  $r$  (courbe bleue). Les contributions surfacique et volumique sont représentées respectivement, par la courbe rouge et par la courbe verte. Extrait adapté de [53].

$$W_{\text{homogène}} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G \quad (2.3)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (2.4) \qquad W_{\text{homogène}}^* = \frac{16\pi}{3\Delta G} \sigma^3 \quad (2.5)$$

- La nucléation hétérogène est décrite par une adaptation de la CNT avec des hypothèses modifiées. Tout d'abord les germes ne sont plus décrits comme des sphères, mais des calottes sphériques ayant un angle de contact  $\theta$  avec la surface de nucléation :  $\theta = 0^\circ$  pour un mouillage parfait de la surface,  $\theta = 180^\circ$  pour un contact ponctuel (Figure 2.14). Ensuite, la prise en compte des termes énergétiques de surface des différentes interfaces intervenant dans la nucléation hétérogène (liquide/surface, liquide/embryon, surface/embryon) apporte un facteur multiplicateur dans les équations descriptives de la nucléation homogène. Synthétiquement, pour tout mouillage avec  $\theta < 180^\circ$ , la nucléation hétérogène est favorisée par rapport à la nucléation homogène [52]. La prise en compte de ces deux modifications introduit un facteur multiplicateur à l'expression du travail de nucléation homogène afin de décrire la nucléation hétérogène (Equation 2.6).



**Figure 2.14:** Représentation de trois cas de mouillage d'un germe sur une surface, dans un liquide surfondu. Le cas d'un mouillage ponctuel correspond à la nucléation homogène. Quand l'angle de contact  $\theta$  diminue, la nucléation hétérogène est favorisée. Extrait adapté de [53].

$$W_{\text{hétérogène}} = f(\theta) \cdot W_{\text{homogène}} \quad (2.6) \qquad f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.7)$$

Ceci permet de déterminer un rayon critique et un travail de nucléation critique pour la nucléation hétérogène ([Equation 2.8](#) et [Equation 2.9](#)). La valeur de  $r^*$  ne change pas d'une forme de nucléation à l'autre. En revanche, le terme  $f(\theta)$  ([Equation 2.7](#)) implique que  $W_{\text{hétérogène}}^* \leq W_{\text{homogène}}^*$ . La nucléation hétérogène est donc un phénomène bien plus commun que la nucléation homogène.

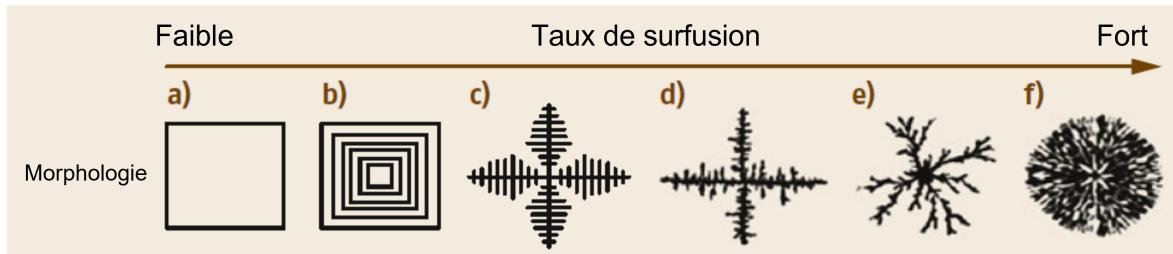
$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (2.8)$$

$$W_{\text{hétérogène}}^* = f(\theta) \cdot W_{\text{homogène}}^* \quad (2.9)$$

### (b) La croissance cristalline

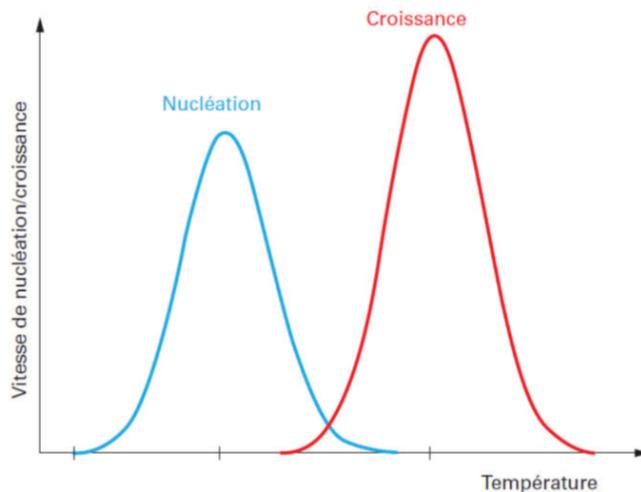
La croissance cristalline est conditionnée par certains facteurs limitants. La facilité d'évacuation de la chaleur latente de cristallisation par le système en fait partie. Le taux de croissance à l'interface liquide-cristal peut être limité par un manque de capacité d'évacuation de cette chaleur relâchée. Un deuxième paramètre limitant la croissance cristalline est la diffusion à courte ou longue distance des espèces atomiques vers l'interface. La nature, rugueuse ou diffuse, de l'interface liquide-cristal est également un paramètre important de la croissance cristalline. La croissance des cristaux et leur morphologie dépendent du degré de surfusion (*i.e.*, la différence de température avec la température de fusion du cristal considéré) [52].

Pour de forts degrés de surfusion, la diffusion à courte distance est le phénomène dominant. Ceci apporte une croissance cristalline indépendante du temps (sur une certaine durée) et des cristaux plutôt sphérolitiques. Si la croissance cristalline est plus rapide que la diffusion atomique, la croissance est limitée dans certaines directions afin de temporiser l'arrivée des nouveaux atomes. De plus, la chaleur latente de cristallisation est dissipée au front de cristallisation. De ces phénomènes, résulte des cristaux dendritiques [52]. La cristallisation contrôlée par des phénomènes de diffusion peut engendrer de la cristallisation non-congruente : le cristal et le liquide surfondé n'ayant pas la même composition, le transport de matière sur de grandes distances est nécessaire. Les cristaux dendritiques sont obtenus pour des taux de surfusion plus faible que pour les cristaux sphérolitiques. Les cristaux automorphes quant à eux sont issus d'une croissance cristalline contrôlée par les réactions aux interfaces liquide/solide. Ces cristaux présentent des bords et sommets nets et des faces incomplètes. Ces cristaux sont obtenus pour de faibles taux de surfusion ([Figure 2.15](#)).



**Figure 2.15:** Différentes morphologies de cristaux en fonction du degré de surfusion. Image schématique de la morphologie (a) automorphe (b) squelettique (c) dendritique ordonnée (d) dendritique partiellement désordonnée (e) dendritique désordonnée et polycristalline (f) sphérolitique. Extrait adapté de [53].

Même si elles ne sont pas de même unité, il est commode de schématiser les courbes de vitesse de nucléation (germes/volume/durée) et de vitesse de croissance (taille de cristal/durée) sur un même graphique (Figure 2.16). Ces vitesses sont définies par des équations qui sont détaillées par de multiples études [43, 50, 52, 54–56].



**Figure 2.16:** Représentation des courbes de vitesse de nucléation (germes/volume/temps) et de vitesse de croissance (taille de cristal/temps) en fonction du temps. Extrait adapté de [55].

Pour ces deux courbes, leurs parties « basses températures » sont limitées par un facteur cinétique (diffusion limitante pour la création de germes critiques ou croissance des germes). Les parties à « hautes températures » sont limitées par un facteur thermodynamique (diminution de l'énergie libre du système). On peut voir l'existence d'un recouvrement entre vitesses de nucléation et de croissance : c'est alors que se produit la cristallisation. Mais ce domaine de cristallisation n'est pas toujours présent : dans certains cas les courbes ne se recouvrent pas. C'est un cas idéal pour la formation d'un verre lors du refroidissement du liquide.

### (c) Limites de la Théorie Classique de la Nucléation

Bien que cette approche soit utilisée pour décrire les phénomènes de cristallisation dans les verres, il existe des écarts entre les données théoriques calculées et celles expérimentalement mesurées [57]. En effet certaines études ont montré que la nucléation homogène est sous-estimée par les modèles [56]. Les écarts entre modélisations et expérimentations peuvent être de 20 ordres de grandeurs [58]. Les limites de la CNT sont principalement dues aux hypothèses initiales la soutenant :

- des observations expérimentales ont montré la précipitation de phases métastables dans les premiers instants de la nucléation, impliquant une évolution possible des propriétés entre le germe cristallin et la phase macroscopique résultante [59];
- les germes sont décrits par une interface finie avec le liquide surfondé. Cette interface est décrite par des énergies interfaciales macroscopiques constantes quelle que soit la taille du germe et la température du système [52].

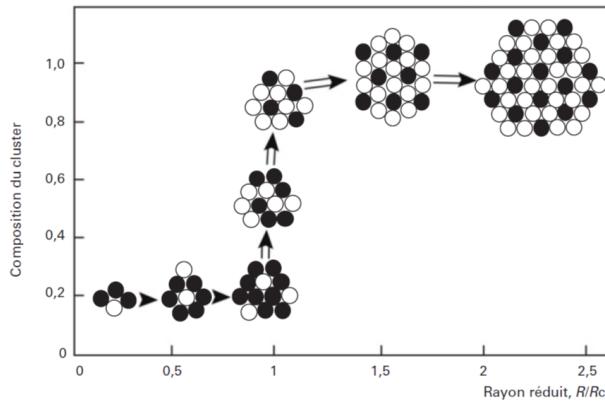
#### 2.6.4.2 Autres approches descriptives de la cristallisation

Afin de résoudre ces écarts de prédictions, plusieurs variantes de la CNT sont développées pour mieux décrire les phénomènes de nucléation dans les verres. Elles reviennent sur les hypothèses constituantes de la théorie classique de la nucléation, ou proposent des modèles fondamentalement différents. La théorie de la dynamique d'amas, la théorie thermodynamique de la fonctionnelle de densité (DFT), la cristallisation induite par séparation de phase liquide-liquide (LPS), les modèles de germes non-classiques (surface fractale ou interface diffuse) et la théorie de la nucléation dans des systèmes avec un désordre statique local en sont des exemples [52, 54, 55]. Deux autres modèles de la cristallisation sont détaillés succinctement car ils décrivent la cristallisation en prenant en compte l'évolution des propriétés des germes cristallins.

### (a) L'approche généralisée de Gibbs (GGA)

Cette approche prend en compte l'évolution de la composition du germe pendant la cristallisation : la stabilisation du germe cristallin ne dépend plus seulement de sa taille mais aussi, de son changement de composition et donc ses propriétés. Le germe cristallin évolue d'abord en taille mais avec une composition proche du liquide initial. Une fois la taille critique atteinte, la composition de celui-ci change drastiquement sans changement de taille significatif. Lorsque la composition de la phase finale (phase cristalline macroscopiquement stable) est atteinte, le germe peut croître en taille sans évolution de composition (Figure 2.17). Cette description du germe prenant en compte sa taille et sa composition permet une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation. Cette approche est néanmoins imparfaite, car les systèmes complexes (mélange ternaires et plus)

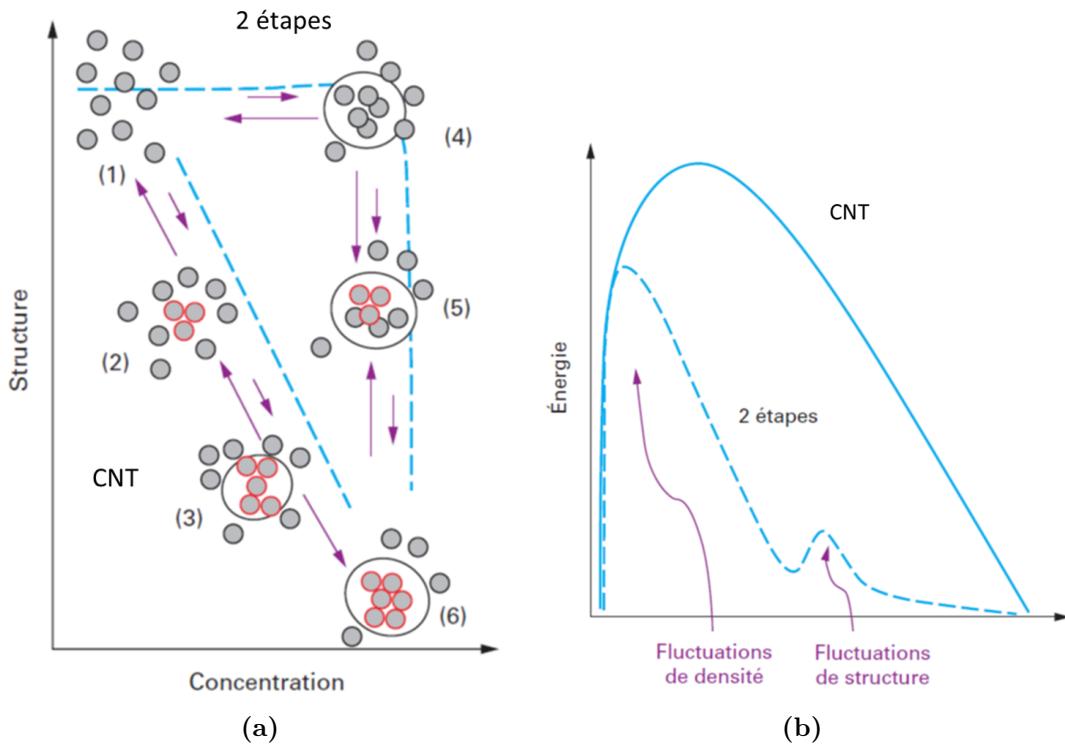
restent mal décrits [52, 53].



**Figure 2.17:** Schéma du scénario de nucléation basé sur la GGA. Extrait de [55]

### (b) Le modèle à deux étapes

Ce modèle rend compte d'observations expérimentales plus que de fondements théoriques. Dans ce modèle (Figure 2.18a), la première étape correspond à la formation, à partir d'un système homogène (1), d'une région désordonnée plus dense (4). Au sein de cette région, la plus grande densité favorise les rearrangements structuraux et donc la formation de cristaux (5). Puis par adjonction d'unités structurales, la phase cristalline finale est formée (6). La CNT est représentée par le chemin suivant : système initial homogène (1), formation de d'embryons sous-critiques (2), formation du germe cristallin critique (3), obtention du cristal final (6) dont la structure n'a pas changé depuis la formation de l'embryon sous-critique (Figure 2.18a). Le modèle à deux étapes (densification puis structuration), représenterait une barrière énergétique à franchir moins grande car chaque étape représente un saut énergétique moindre (Figure 2.18b). Cette favorisation énergétique conduirait à des taux de nucléation plus élevés, en accord avec les données expérimentales rapportées [52, 53].



**Figure 2.18:** Schémas représentatifs du modèle à deux étapes. (a) Mécanisme de nucléation décrit par le modèle à deux étapes et chemin de nucléation décrit par la CNT. En rouge : les cristaux. (b) Barrière d'énergie à surmonter pour la nucléation selon le modèle CNT et le modèle à deux étapes. Extrait de [55].

## 2.7 Rappels sur les vitrocéramiques

Les premières traces de travaux scientifiques sur des matériaux vitreux donnant lieu à l'apparition de cristaux seraient les tentatives de *René-Antoine de Ferchault Réaumur* au XVIII<sup>ème</sup> siècle, cherchant à obtenir des porcelaines à partir de verre. Mais des analyses sur des matériaux de mosaïques Romaines datant du III<sup>ème</sup> siècle montrent l'utilisation de matériaux blanchâtres composés de phases cristallines dans une matrice vitreuse et résultant de traitements thermiques [60]. Le terme de vitrocéramique a été introduit plus récemment par *S.D. Stookey* dans les années 1950. Suite à un dysfonctionnement d'un four, *S.D. Stookey* obtient une vitrocéramique à partir d'un verre de  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  contenant des particules d'argent métallique [60].

### 2.7.1 Définition

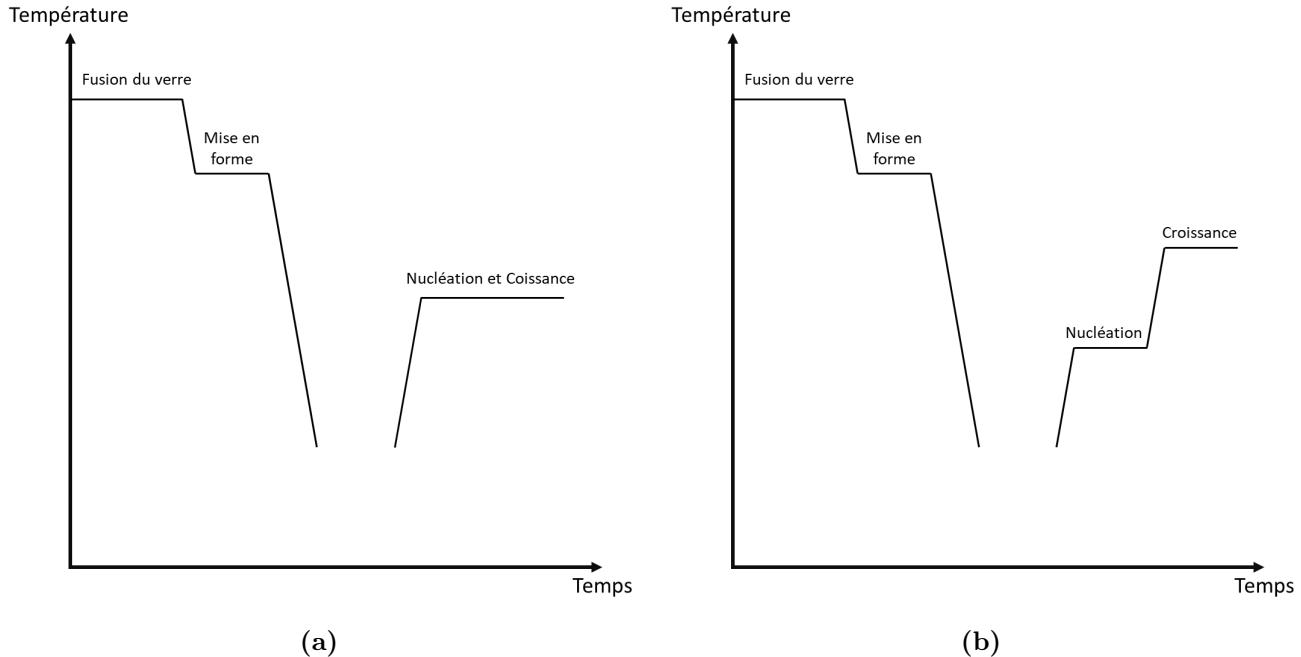
Plus récemment en 2018, *Deubener et al.* [61] proposent une définition : "Les vitrocéramiques sont des matériaux inorganiques, non-métalliques, préparés par cristallisation contrôlée de verres, via différentes méthodes. Ces matériaux contiennent à minima une sorte de phase cristalline et

un verre résiduel. La fraction volumique cristallisée peut varier entre quelques ppm et presque 100 %". Les auteurs précisent que cette définition est limitante aux matériaux inorganiques et non-métalliques bien que des vitrocéramiques métalliques et organiques existent.

### 2.7.1.1 Méthodes d'obtention d'une vitrocéramique

Classiquement, les vitrocéramiques de verre d'oxydes sont élaborées par traitements thermiques. Il existe d'autres méthodes qui ne seront pas abordées ici (procédé sol-gel, élaboration par projection plasma ou pulvérisation pyrolytique, cristallisation par photothermie/photogravure) [52].

Pour obtenir une vitrocéramique à partir d'un monolithe de verre, le processus d'élaboration par traitement thermique peut être réalisé en une ou deux étapes. Le choix du processus repose sur la tendance à la cristallisation du système. En effet, si la nucléation et la croissance se produisent dans une gamme de température commune, le système est prompt à la cristallisation (recouvrement des courbes Figure 2.16). Dans ce genre de système, un traitement thermique de cristallisation en une étape seulement est suffisant. Il existe alors une température du "juste milieu" entre nucléation et croissance, qui permettra la cristallisation (Figure 2.19a). Cependant, s'il n'existe pas de domaine où la nucléation et la croissance coexistent, alors le verre devra subir deux traitements distincts : le premier de nucléation (basse température) et le second de croissance (haute température). Cette méthodologie permet un contrôle plus fin de la microstructure de la vitrocéramique obtenue (Figure 2.19b). Elle permet de choisir un plus grand nombre de cristaux (palier de nucléation plus conséquent) ou une plus grande taille de cristaux (palier de croissance plus long) [52, 55]. A noter qu'une vitrocéramique élaborée à partir d'une pièce monolithique de verre peut tout de même contenir de la porosité, celle-ci pouvant être induite par la cristallisation d'une phase ayant une grande différence de masse volumique avec la matrice vitreuse [62].



**Figure 2.19:** Traitement thermique de cristallisation en (a) 1 étape et (b) 2 étapes.

Ceci étant, l'obtention de vitrocéramiques peut également se faire à partir de poudre de verre. La mise en forme de vitrocéramiques à base de poudre de verre permet l'obtention de formes plus complexes qu'à partir d'un monolithe de verre. C'est le cas des joints en vitrocéramique [63]. Cependant, obtenir une vitrocéramique complètement dense à partir de poudre de verre n'est pas trivial. En effet, si l'on prend un empilement de poudre de verre (indépendamment de sa distribution granulométrique) à une température supérieure à la  $T_g$  du verre, il y aura concurrence entre le frittage et la cristallisation (de surface pour la plupart des verres) [64]. Cependant, la surface cristallisée d'une particule de verre ne frittera pas. Ainsi, la cristallisation gêne le frittage en flux visqueux s'ils se produisent concomitamment. Un frittage incomplet conduira à la présence de porosité résiduelle dans la vitrocéramique [60, 61, 65].

Il existe différents modèles pour décrire la cinétique de frittage en flux visqueux dans les verres [65] :

- le modèle de "*Frenkel*" qui décrit les premières étapes du frittage de particules sphériques et monodisperses ;
  - le modèle de "*Scherer*" qui décrit les étapes intermédiaires de frittage en considérant le matériau comme un réseau géométrique de particules frittées ;
  - le modèle de "*Mackenzie et Shuttleworth*" qui décrit les dernières étapes du frittage d'une matrice contenant des pores sphériques et monodisperses ;
  - le modèle en "Clusters" qui incorpore les modèles de "*Frenkel*" et "*Mackenzie et Shuttleworth*"

mais prend aussi en compte de multiples paramètres gênant le frittage (la cristallisation, les défauts d'empilement de la poudre, le dégazage, ... ) [64].

Si une vitrocéramique est formée par cristallisation d'un verre déjà mis en forme (préforme de verre massif), il est possible d'atteindre de très faibles taux de porosité. Ceci est profitable au matériau car la porosité est délétère pour les propriétés mécaniques d'une vitrocéramique (réduction de la section effective, initiation de fissure depuis les pores) [50]. Dans ce travail, les matériaux considérés seront uniquement pulvérulents, la mise en forme de ceux-ci et son optimisation ne seront pas abordées.

## 2.7.2 Propriétés des vitrocéramiques

Dans ce paragraphe, les propriétés discutées sont celles considérées dans le cahier des charges d'un joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température. Ce cahier des charges, précisé au paragraphe 2.5, comprend des propriétés thermomécaniques (coefficients d'expansion thermique, viscosité), des propriétés chimiques ainsi que des propriétés électriques.

Une vitrocéramique, étant une dispersion de phase(s) cristalline(s) dans une matrice vitreuse, peut présenter des avantages en comparaison d'un verre ou d'une céramique. La facilité de mise en forme d'un verre et les propriétés mécaniques de la/des phase(s) cristallisées peuvent être combinées dans une vitrocéramique [55]. La microstructure des vitrocéramiques est définie par l'arrangement géométrique des phases (cristallines et amorphes) et leurs distributions au sein du matériau [52]. Les propriétés d'une vitrocéramique dépendront donc de la nature chimique, de l'agencement, de la morphologie, et de la taille des cristaux ainsi que de la nature chimique de la phase vitreuse résiduelle.

Des matériaux avec de larges gammes de coefficient d'expansion thermique (CET) peuvent être obtenus par l'élaboration de vitrocéramiques. En effet, le CET global d'une vitrocéramique sera influencé par le taux de cristallisation, la nature des phases cristallines ainsi que la chimie de la phase vitreuse résiduelle. La dilatation du matériau est la moyenne pondérée de la dilatation des différentes phases cristallines et de celle du verre résiduel [52]. Cette propriété peut être suivie par des analyses thermomécaniques (*Thermo-Mechanical Analysis* - TMA en anglais). Le Chapitre 3 présentera en détail la mesure par dilatométrie.

Ainsi, des vitrocéramiques ayant un  $CET_{20-500^\circ\text{C}} = 13 \times 10^{-6} K^{-1}$  ont été obtenues par *McMillan et al.* [66] à partir de verre de silicates de zinc et de lithium. A contrario, des vitrocéramiques avec des CET beaucoup plus faibles (voire négatifs) peuvent être obtenues : c'est le cas des matériaux de plaques de cuisson, composées de vitrocéramiques d'aluminosilicates de lithium (LAS) [67].

Ces CET négatifs ou nuls sont dus à la cristallisation de  $\beta$ -Eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) qui présente un CET fortement négatif selon son axe c [68, 69]. Il existe d'autre phases cristallines avec des CET négatifs comme  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  ou  $\text{BaAlB}_2\text{O}_7$  [70]. Le CET des phases cristallines est dépendant de la maille cristalline considérée (variété allotropique). Ces variétés allotropiques peuvent présenter des CET différents selon l'axe de mesure (anisotropie des propriétés). En effet, le CET des cristaux de silice ( $\text{SiO}_2$ ) est très dépendant de la gamme de température sur laquelle il est mesuré puisque ces cristaux subissent des réarrangements structuraux en température. Par exemple, le  $\alpha$ -quartz se transforme à  $573^\circ\text{C}$  en  $\beta$ -quartz, ceci implique un changement de CET volumique, passant de  $24.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  à  $0.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  [69, 71, 72].

Lorsque la cristallisation est non-congruente, la matrice vitreuse résiduelle est appauvrie en certains éléments donc, son CET sera différent du CET du verre parent. A noter que, s'il existe des grandes différences de CET entre les phases cristallines et le verre résiduel, la vitrocéramique contiendra des zones de micro-contraintes locales. Dans les cas extrêmes, ces micro-contraintes pourraient engendrer des micro-fissures du matériau [50].

La durabilité chimique, face à l'eau, d'une vitrocéramique est généralement dépendante de sa phase vitreuse : l'attaque chimique commence par la substitution de cations mobiles par des ions hydrogène dans la phase vitreuse. Cette substitution est possible car la mobilité des cations est plus élevée dans le verre que dans les phases cristallines les contenant. La résistance à l'eau d'une vitrocéramique sera dépendante de la quantité mais surtout de la composition de la matrice résiduelle. Par exemple, une phase vitreuse riche en silice, en alumine, en oxyde de zinc et avec un oxyde d'alcalino-terreux peut présenter une bonne stabilité chimique [50].

Concernant la conductivité électrique des vitrocéramiques, si le verre parent est composé d'alcalins (Na, Li, K), il est probable que la cristallisation de phases contenant ces alcalins ait lieu. Le cas échéant, la vitrocéramique aura une conductivité électrique plus faible. En effet, la mobilité des ions est fortement affectée par la structure à travers laquelle ils migrent (joint de grains par exemple). Ainsi, la diffusion ionique nécessitera plus d'énergie lorsqu'un ion devra diffuser hors d'un site intersticiel de cristal, que lors d'une diffusion dans le réseau vitreux [50]. Néanmoins, ceci est à mettre en regard de certains résultats : la cristallisation à l'échelle nanométrique a permis l'augmentation de la conductivité électrique dans certains systèmes de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$  [73] et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  [74]. Ces augmentations de conductivité électronique sont attribuées à la création de chemins préférentiels de conduction le long de l'interface verre-cristal, en plus de la modification de la composition des systèmes vitreux.

### 2.7.3 Les agents de nucléation et les inhibiteurs de nucléation

Le paragraphe précédent a montré l'importance de la cristallisation dans la modification des propriétés d'un matériau initialement vitreux. En effet, les vitrocéramiques pouvant contenir de multiples phases cristallines arborent des combinaisons uniques de propriétés. Mais la nucléation n'est pas maîtrisée dans tous les systèmes vitreux. L'utilisation d'agents de nucléation a été envisagée afin de favoriser la nucléation de phases cristallines d'intérêt. A l'inverse, des inhibiteurs de nucléation peuvent être utilisés pour réduire (ou retarder) la nucléation de phases cristallines.

#### 2.7.3.1 Les agents de nucléation

*DeCeanne et al. [75]* proposent une définition du terme "agent de nucléation", utilisé dans le cadre de l'élaboration de vitrocéramiques : "*un agent de nucléation est un composant minoritaire dans un verre, qui mène à une augmentation du taux de nucléation ou à une précipitation accrue, et au contrôle de la phase cristalline désirée, que ce soit par la diminution de la barrière thermodynamique ou cinétique de la nucléation, ou une combinaison des deux*". Cette définition permet d'établir qu'un agent de nucléation augmente généralement le taux de nucléation et, dans certains cas, pourrait améliorer le contrôle sur le processus de nucléation.

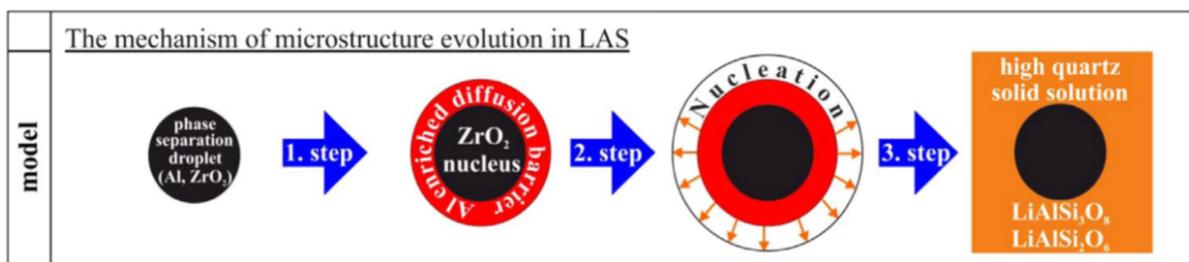
Aucun mécanisme structural général n'est identifié pour expliquer le fonctionnement des agents de nucléation et leur impact sur la nucléation. Il est très probable que ce mécanisme soit spécifique à l'association système vitreux/agent de nucléation. Néanmoins, ces agents de nucléation ne peuvent agir que sur la cinétique ou la thermodynamique de la nucléation donc il est possible de différencier :

- l'influence sur la cinétique de la nucléation (transport de matière), si l'agent nucléant modifie la valeur de  $T_g$  ou la vitesse avec laquelle la viscosité du verre change (fragilité du verre) ;
- l'influence sur la thermodynamique de la nucléation (bilan énergétique), si le taux de nucléation varie alors que la valeur de  $T_g$  et la fragilité du verre sont constantes [75].

Il existe un grand nombre d'éléments identifiés comme agents de nucléation et ils se présentent sous deux formes : des particules métalliques (Au, Pt, Ag) qui ne se dissolvent pas dans le verre et forment donc des hétérogénéités dans celui-ci, ou des oxydes ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) qui sont incorporés dans le système lors de l'élaboration initiale du verre [76]. Les agents de nucléation les plus fréquemment rencontrés sont  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  et  $Cr_2O_3$ . Ces oxydes sont en général ajoutés à hauteur de quelques %molaires dans les systèmes étudiés [75–77].

Le système  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS), étudié pour sa capacité à produire des vitrocéramiques avec des CET quasi-nuls (plaqué de cuisson, miroir de télescope), est le support de nombreuses études

sur le sujet des agents de nucléation ; le but étant d'augmenter le taux de nucléation en volume dans ces systèmes. Par exemple, *Kleebusch et al.* [78] ont rapporté que les nanoparticules de  $ZrO_2$  peuvent précipiter 10 à 20 degrés en dessous de la température de transition vitreuse. Ces nanocristaux sont ensuite entourés de régions enrichies en aluminium à plus hautes températures. Les auteurs suggèrent que cette structure serait originellement produite suite à une séparation de phase liquide-liquide. Ce phénomène permettrait ensuite la précipitation de nanocristaux de  $ZrO_2$  dans ces phases séparées, expulsant l'aluminium hors du domaine cristallin. Cet aluminium formerait alors une barrière autour des nanocristaux et empêcherait toute diffusion atomique vers le  $ZrO_2$ , empêchant leur croissance. Enfin cette couche enrichie en aluminium deviendrait une surface de nucléation pour des cristaux de type LAS ( $LiAlSi_2O_6$  ou  $LiAlSi_3O_8$ ). Ce mécanisme est représenté sur la Figure 2.20.



**Figure 2.20:** Schéma représentatif de l'action de  $ZrO_2$  en tant qu'agent nucléant dans un système  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS). Extrait de [78].

$TiO_2$  est un autre exemple d'agent de nucléation qui semble améliorer la nucléation dans de multiples systèmes aluminosilicatés et plus particulièrement dans les systèmes d'aluminosilicates de magnésium (MAS). De multiples études rapportent que l'ajout de  $TiO_2$  dans des proportions d'environ 10%massiques induirait une nucléation plus favorable pour la cordiérite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ). *Zdaniewski* [79] propose que  $TiO_2$  est responsable d'une séparation de phase liquide-liquide lors du refroidissement du verre après son élaboration. Cette séparation de phase serait induite par le changement de nombre de coordination de  $Ti^{4+}$  lors de ce refroidissement ( $6 \rightarrow 4$ ). Des zones enrichies en  $TiO_2$  se formeraient alors suite à l'expulsion de Ti du réseau silicaté. *Guignard et al.* [80] n'ont pas observé de séparation de phase liquide-liquide dans leurs verres contenant au maximum 15%molaires de  $TiO_2$ . Cependant, ils ont pu montrer que le nombre de coordination moyen des atomes d'Al augmentait avec le %molaire de  $TiO_2$ . Les zones où Al présentait le plus grand nombre de coordination moyen auraient ensuite servi de départ à la nucléation car leur structure dans le verre se rapprochait de la phase cristalline ensuite obtenue (solution-solide  $MgTi_2O_5-Al_2TiO_5$ ). *Maeda et al.* [81] suggèrent que  $TiO_2$  agit en tant qu'agent de nucléation à partir du moment où il se retrouve dans des proportions au dessus de sa limite de solubilité

dans le système vitreux. D'autres agents de nucléation n'ont besoin d'être présents qu'en faibles quantités pour promouvoir la nucléation homogène, à l'image de MoO<sub>3</sub> ou WO<sub>3</sub> dans les systèmes d'aluminosilicates de magnésium (< 1 %massique) [81, 82].

Pour la plupart des cas recensés dans la revue de *DeCeanne et al.* [75], les agents de nucléation ont pour effet :

- d'amener à la précipitation de nanocristaux de phases métalliques ou céramiques servant d'interface pour la nucléation hétérogène ;
- de promouvoir une séparation de phase liquide-liquide qui engendre l'existence d'un domaine vitreux proche de la phase cristalline visée. Ce domaine favorise ensuite la nucléation et la croissance de ladite phase cristalline ;
- d'amener à la précipitation d'une phase cristalline servant de site de nucléation hétérogène pour la phase cristalline principale visée.

L'effet d'un agent de nucléation est fortement dépendant du système dans lequel il est introduit, des quantités introduites et du protocole de traitement thermique que subit le système [77].

### 2.7.3.2 Les inhibiteurs de nucléation

A l'inverse des agents de nucléation, il existe des éléments qui vont réduire la nucléation dans un système donné. Les inhibiteurs de nucléation sont des composés qui vont réduire le taux de nucléation et parfois la vitesse de croissance de phases cristallines [76, 77]. Comme pour les agents de nucléation, ils peuvent être ajoutés en faible quantité (de l'ordre du %molaires) afin d'avoir un effet. *Rüssel et Wisniewski* [76] et *Thieme et Rüssel* [83] indiquent que pour considérer un composé comme inhibiteur de nucléation, il faut comparer les données à isoviscosité et non isotempérature. Ces inhibiteurs sont principalement utilisés pour éviter la cristallisation (dévitrification) au refroidissement de grosses pièces de verre [77].

En comparaison avec les agents de nucléation, un nombre plus faible de composés ont été identifiés comme inhibiteurs de nucléation. On retrouve des oxydes tels que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mais aussi ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. Même s'ils peuvent servir d'agents de nucléation dans certains systèmes, ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> peuvent être inhibiteurs dans d'autres. Et même, dans le système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, un mélange de ZrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> au dessus de 4%molaires apporte un effet d'agent de nucléation, alors qu'en dessous 2%molaires, c'est l'effet d'inhibition qui est observé [76].

*Thieme et Rüssel* [83–87] ont publié quelques articles sur l'inhibition de la nucléation dans le système

$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ . Les auteurs ont étudié l'effet de multiples éléments sur le taux de nucléation dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  [83],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$  [84] ou encore  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  [87]. Ces travaux ont permis de montrer la réduction du taux de nucléation de plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 3 ordres de grandeur pour des matériaux contenant 2%molaires de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). L'ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  a également pour effet de réduire la vitesse de croissance cristalline dans ce système. Les auteurs proposent une explication pour ce phénomène :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  ne se retrouvent pas dans les phases cristallines, ils diffusent dans le matériau créant un gradient de concentration autour des cristaux, réduisant la vitesse de croissance de ceux-ci de moitié [83].

Les inhibiteurs de nucléation sont moins étudiés que les agents de nucléation. De plus, le terme d'inhibiteur de nucléation n'est pas forcément employé dans les articles qui traitent de ce sujet. Il semblerait que plus le système est complexe (multiples oxydes), plus il est difficile de trouver des articles traitant de l'effet sur la nucléation et la croissance de composants ajoutés en petite quantité.

## 2.8 Choix des matériaux d'étude

Suite à une revue de la littérature, et au vu du cahier des charges établi, deux systèmes vitreux ont été sélectionnés, comme potentiel matériau de joint d'étanchéité pour EHT, et étudiés de façon approfondie. Ces systèmes sont les suivants :

- les verres du système  $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ . L'actuelle solution d'étanchéité est issue de ce système vitreux. De nombreux systèmes similaires sont étudiés dans la littérature et des propositions de modifications pouvant améliorer leurs propriétés de scellement y sont discutées. Certaines d'entre elles seront abordées et sélectionnées pour ces travaux de thèse.
- Les verres d'aluminoborates d'alcalino-terreux  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$  ( $\text{R} = \text{Ca}$  ou  $\text{Ba}$ ). Ces verres ont fait l'objet d'un brevet et d'études pour des applications de scellement hors EHT [10]. Leurs propriétés rapportées semblent en adéquation avec les attentes du cahier des charges, mais restent à affiner.

Les différentes formulations, leurs propriétés connues et les axes d'étude suivis lors de ces travaux de thèse sont détaillés dans les paragraphes ci-après.

### 2.8.1 Verres du système $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

La solution d'étanchéité actuellement utilisée au CEA/LITEN est une vitrocéramique obtenue à la suite du traitement thermique d'un verre issu du système  $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ . Le verre initial, spécialement conçu pour le scellement à haute température, a démontré sa capacité à étancher efficacement des électrolyseurs ayant fonctionné jusqu'à 6700 heures minimum [4]. La

cristallisation dans ce système vitreux a été étudiée par *Göedeke et Dahlmann* [6]. Ils ont montré, entre autres, la cristallisation de la phase celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Cette phase est surveillée dans les joints d'étanchéité issus de ces systèmes vitreux car elle peut être délétère. En effet, elle présente trois polymorphes [3, 88, 89] :

- le monocelsian, système cristallin monoclinique,  $\text{CET}_{20-1000^\circ\text{C}} \simeq 2.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ;
- l'orthocelsian, système cristallin orthorhombique,  $\text{CET}_{20-300^\circ\text{C}} \simeq 7.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ;
- l'hexacelsian, système cristallin hexagonal,  $\text{CET}_{20-1000^\circ\text{C}} \simeq 8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

Les cristaux de la phase celsian hexagonal subissent une transition de phase vers une structure orthorhombique dans la gamme 200 - 250°C, ceci impliquant un changement de volume des cristaux ( $\sim 3$  - 4 %) [90]. Le monocelsian et l'orthocelsian sont des phases cristallines qui contribuent à la diminution du CET global du joint mais aussi, à l'apparition de contraintes mécaniques au sein du matériau.

De plus, la transformation de la phase hexacelsian en phase monocelsian lors d'un maintien à haute température est rapportée dans la littérature. *Huang et al.* [91] ont étudié la cristallisation des verres dans le système  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Leur étude a montré qu'une partie des cristaux de la phase celsian hexagonal, présents dans leur vitrocéramique après un traitement thermique de 50 heures à 750°C, se transforment partiellement en phase celsian monoclinique après 100 heures à 750°C. Ceci a donc pour effet de diminuer le CET de la vitrocéramique résultante. Cette transformation a été observée lors d'autres études sur des systèmes vitreux proches [92]. En effet, il est rapporté que l'hexacelsian est metastable en dessous de 1590°C. En dessous de cette température, c'est le polymorphe monoclinique qui est la phase stable : ainsi, lors d'un maintien prolongé à des températures en dessous de 1590°C, il y aura une transformation continue (mais lente) de l'hexacelsian en monocelsian [93–95].

*Pascual et al.* [96] ont étudié des systèmes similaires ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ). La formation de  $\text{BaCrO}_4$  a été observée à l'interface joint/substrat métallique après 100 h à 850°C. Cette phase cristalline peut s'avérer délétère pour l'étanchéité du système, surtout si celle-ci cristallise à l'interface joint/substrat métallique [38]. En effet, son CET est de l'ordre de  $16.5$  à  $33.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  sur une gamme de température allant de 20 à 813 °C. Cette gamme de CET est liée à la forte anisotropie d'expansion thermique de cette phase cristalline [97].

Afin de limiter la cristallisation de phases délétères, certaines modifications de la composition du système vitreux de référence sont envisagées :

- la diminution de la teneur en BaO afin de limiter la cristallisation des phases "celsian" et, en présence d'interconnecteurs, de BaCrO<sub>4</sub>. *Singh et Walia* [31], affirment que pour un système vitreux contenant plus de 40%molaires d'un alcalino-terreux, la formation de RCrO<sub>4</sub> (R = Ca, Sr, Ba) est généralement observée. Le BaO ne doit pas être totalement soustrait du système car il permet l'obtention d'un haut CET dans ces systèmes vitreux [98] ;
- l'augmentation de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin de diminuer la tendance à la cristallisation du verre. *Huang et al.* [91] ont montré que l'augmentation du taux d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans leur verre (BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO) réduisait l'apparition de phase celsian monoclinique. Les auteurs rapportent également une meilleure adhésion du verre à la surface pour un plus haut taux d'alumine.

*Singh et Walia* [31] préconisent l'utilisation d'un verre composé de 45 à 55%molaires de SiO<sub>2</sub>, 5 à 15%molaires de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 à 30%molaires d'alcalino-terreux (CaO, SrO ou BaO), 15%molaires d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une faible quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>. Ces derniers oxydes servent à ralentir la diffusion des éléments du matériau d'interface dans le verre. Un verre borosilicaté contenant 3 à 8%molaires d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettrait de réduire la tendance à la dévitrification de celui-ci. Cette tendance pourrait s'expliquer par un changement dans la structure des unités borates. Ce changement structural renforcerait le réseau vitreux (liaisons plus fortes entre les composants du réseau) et donc, diminuerait la tendance à la cristallisation des verres [23].

En tenant compte de ces observations, les compositions dérivées de la solution d'étanchéité actuelle qui seront étudiées dans ces travaux de thèse sont renseignées dans le Tableau 2.4. L'étude portera principalement sur l'influence du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les propriétés des verres et vitrocéramiques préparés (coefficient d'expansion thermique et cristallisation notamment).

**Tableau 2.4:** Compositions des verres d'oxydes sélectionnés pour l'étude de l'influence du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

N° Lot	Composition nominale (%molaire)					Rapport BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dénomination
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
116434	41.8	14.6	9.4	32.7	1.5	21.8	1.5Al
12710	41.8	14.6	9.4	31.2	3.0	10.5	3.0Al
12731	41.8	14.6	9.4	29.7	4.5	6.6	4.5Al
12589	41.8	14.6	9.4	28.2	6.0	4.7	6.0Al

Enfin, dans un second temps, l'ajout d'inhibiteur de nucléation dans le système d'étude sera exploré. Retarder la cristallisation dans un verre de scellement est de grand intérêt car elle peut être responsable d'une mauvaise densification (frittage en flux visqueux) de la solution d'étanchéité.

Ajouter un inhibiteur de nucléation peut résoudre ce problème en limitant la cristallisation jusqu'à une densification complète du matériau [76].

Il est rapporté que l'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans des systèmes type  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  augmente le CET du verre, mais également celui de la vitrocéramique résultante [99, 100]. Les travaux de *Schirrmeister et al.* [101] ont montré que dans un système vitreux de type  $\text{BaO-SiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-MgO-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MO}$  ( $M = \text{Y, La ou un autre alcalino-terreux}$ ), le lanthane agissait comme inhibiteur de nucléation. *Thieme et Rüssel* [83] ont également observé cet effet d'inhibiteur de nucléation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans des verres  $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$  à des concentrations allant de 1 à 2%molaires.

Cependant, le lanthane faisant parti des lanthanides, son utilisation pourrait représenter une difficulté en terme d'approvisionnement à l'échelle industrielle [102].

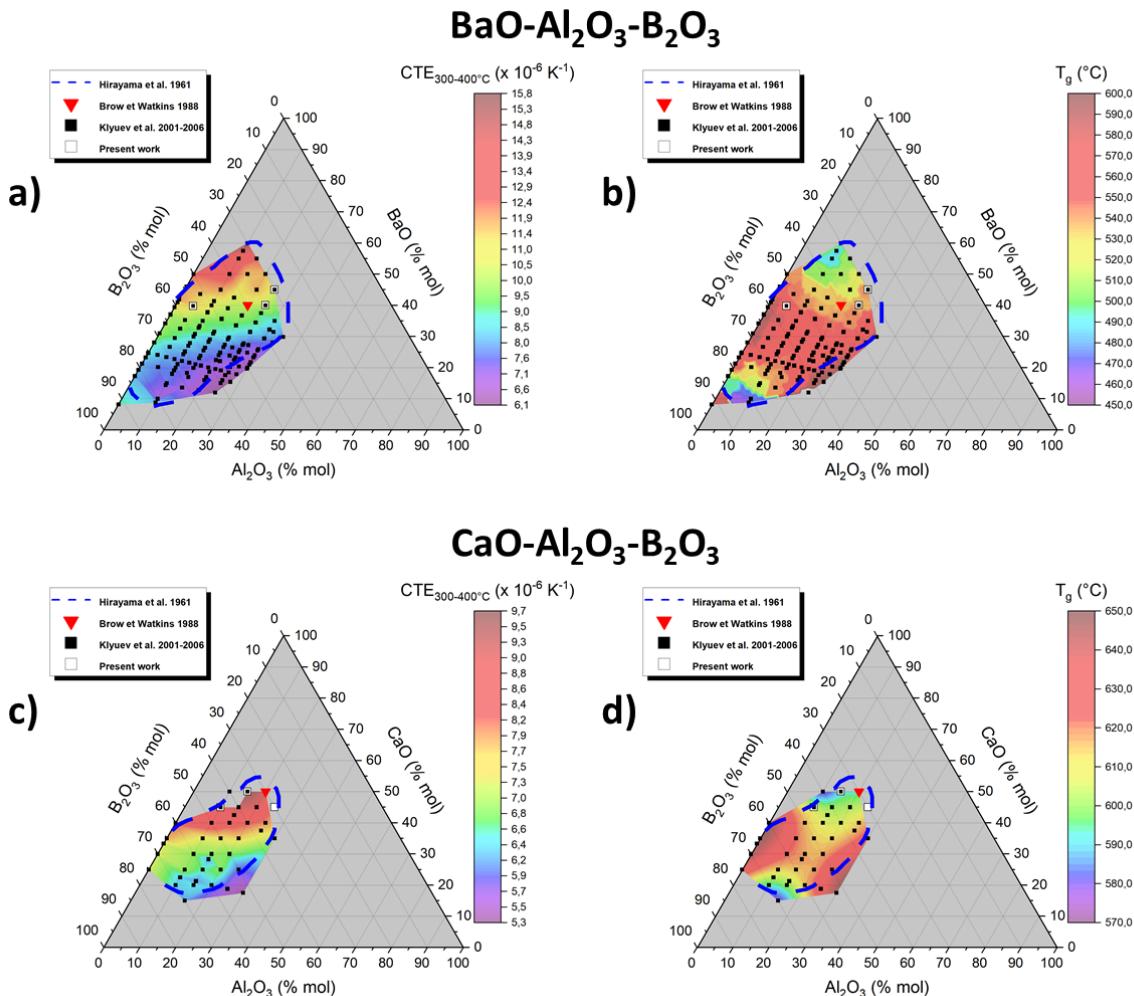
### 2.8.2 Aluminoborates d'alcalino-terreux

Le choix de ces systèmes s'est basé sur le brevet de *Brow et Watkins* [10] qui ont développé des formulations de verre dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  ( $R = \text{Ca, Sr ou Ba}$ ) pour des scellements entre des pièces en titane (ou alliages à base de titane). Dans ce brevet, le verre avec le CET le plus élevé ( $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est un aluminoborate de baryum de composition  $40\text{BaO-40B}_2\text{O}_3\text{-20Al}_2\text{O}_3$  et dont la  $T_g$  est de  $542^\circ\text{C}$ . Un verre de composition  $30\text{CaO-20BaO-40B}_2\text{O}_3\text{-10Al}_2\text{O}_3$  y est aussi étudié. Ce verre contenant deux alcalino-terreux différents a un CET de  $10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et présente une  $T_g$  de  $558^\circ\text{C}$ . La région de formation de verre dans les compositions ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  ( $R = \text{Mg, Ba, Ca, Zn, Sr et Cd}$ ) a été étudiée par *Hirayama* [11]. Ces travaux ont également porté sur le coefficient d'expansion thermique de ces verres. Les résultats apportés par cette étude ont permis de montrer que ce sont les verres contenant du calcium, du baryum ou du strontium qui présentent les CET<sub>150-350°C</sub> les plus élevés. Les verres contenant du magnésium ont des CET ne dépassant pas les  $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (pour les verres présentés dans l'étude).

Une étude de *Staff et al.* [103] a montré que le système vitreux  $45\text{SrO-40Al}_2\text{O}_3\text{-15B}_2\text{O}_3$  dévitrifie fortement lors d'un traitement thermique à haute température. Les phases cristallines identifiées sont  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  et  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Le verre initial présente un CET<sub>30-420°C</sub> =  $9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mais après divers traitements thermiques sur poudre à  $800^\circ\text{C}$ , les échantillons vitrocéramiques présentent un CET<sub>30-420°C</sub> =  $5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La diminution de la valeur du CET est attribuée aux phases cristallines nouvellement formées.

S'agissant des systèmes contenant du baryum et du calcium, les travaux de *Klyuev* [12, 13, 15, 16]

et ceux de *Pevzner et al.* [14] ont permis de mieux décrire le domaine vitreux des aluminoborates associés et surtout, d'avoir une meilleure connaissance des CET des verres dans ces systèmes. D'après les données rapportées, les CET des verres contenant BaO sont conformes au cahier des charges établi (voir paragraphe 2.5) pour un large domaine de compositions. Un domaine de compositions appartenant au système ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et avec des CET conformes au cahier des charges est également rapporté. L'étude des aluminoborates d'alcalino-terreux se concentrera donc sur les systèmes au calcium et au baryum.



**Figure 2.21:** Diagrammes ternaires compilant les valeurs issues des travaux de *Brow et Watkins* [10], *Hirayama* [11] et *Klyuev, Pevzner et al.* [12–16]. a) et c) présentent les valeurs de CET<sub>300–400°C</sub> respectivement, des verres BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des verres CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. b) et d) présentent les valeurs de T<sub>g</sub> respectivement, des verres BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des verres CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figure 2.21 met en évidence les compositions et les domaines de compositions rapportés dans

les travaux précédemment cités. Les données des valeurs de CET et de  $T_g$  rapportées dans les précédentes études permettent de visualiser les tendances d'évolution de ces propriétés par des surfaces de réponse. Elles permettent une visualisation facile des évolutions des CET et  $T_g$  en fonction de la composition du verre.

Grâce à la compilation de ces données, un domaine de compositions des verres avec un CET correspondant aux limites établies par le cahier des charges peut être identifié. Les carrés blancs sur la [Figure 2.21](#) identifient les compositions limites de ce domaine. Elles sont également rapportées dans le [Tableau 2.5](#). L'étude de ces verres débutera par leur préparation et la caractérisation de leurs propriétés (densité, CET,  $T_g$ ) pour ensuite caractériser leur stabilité en température. L'évolution des structures et microstructures de ces verres avec la température sera suivie afin d'étudier d'éventuelles variations des propriétés d'intérêt (le coefficient d'expansion thermique en particulier).

**Tableau 2.5:** Compositions identifiées dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  ( $R = \text{Ca}$  ou  $\text{Ba}$ ) pour délimiter le domaine d'étude en accord avec les données de CET compilées.

Nom	Composition (%molaire)			
	BaO	CaO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
BaBAI-39.8-55.2-5	39.8	-	55.2	5
BaBAI-40-35-25	40	-	35	25
BaBAI-45-30-25	45	-	30	25
CaBAI-45-30-25	-	45	30	25
CaBAI-45-45-10	-	45	45	10
CaBAI-50-35-15	-	50	35	15

# 3

## Matériel et Méthodes

### Sommaire

---

3.1	Synthèse des matériaux étudiés . . . . .	74
3.1.1	Préparation des verres . . . . .	74
3.1.2	Préparation des vitrocéramiques . . . . .	76
3.2	Caractérisation des matériaux étudiés . . . . .	76
3.2.1	Pycnométrie hélium sur poudre . . . . .	76
3.2.2	Microscopie électronique à balayage . . . . .	77
3.2.2.1	Microsonde électronique . . . . .	79
3.2.2.2	Diffraction des électrons rétrodiffusés . . . . .	80
3.2.3	Diffraction des rayons-X sur poudre . . . . .	83
3.2.3.1	Principe de la diffraction des rayons-X . . . . .	83
3.2.3.2	Analyse quantitative par la méthode de Rietveld . . . . .	84
3.2.4	Analyse thermique différentielle . . . . .	86
3.2.5	Dilatométrie . . . . .	88
3.2.6	Spectroscopie Raman . . . . .	91

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents protocoles et techniques expérimentales utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, les méthodologies d'élaboration des verres ainsi que des vitrocéramiques seront présentées. Ensuite, les techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux préparés seront détaillées. Chaque paragraphe présentera l'intérêt de la technique de caractérisation, décrira brièvement son principe et enfin, détaillera la méthodologie employée dans le cadre de ces travaux.

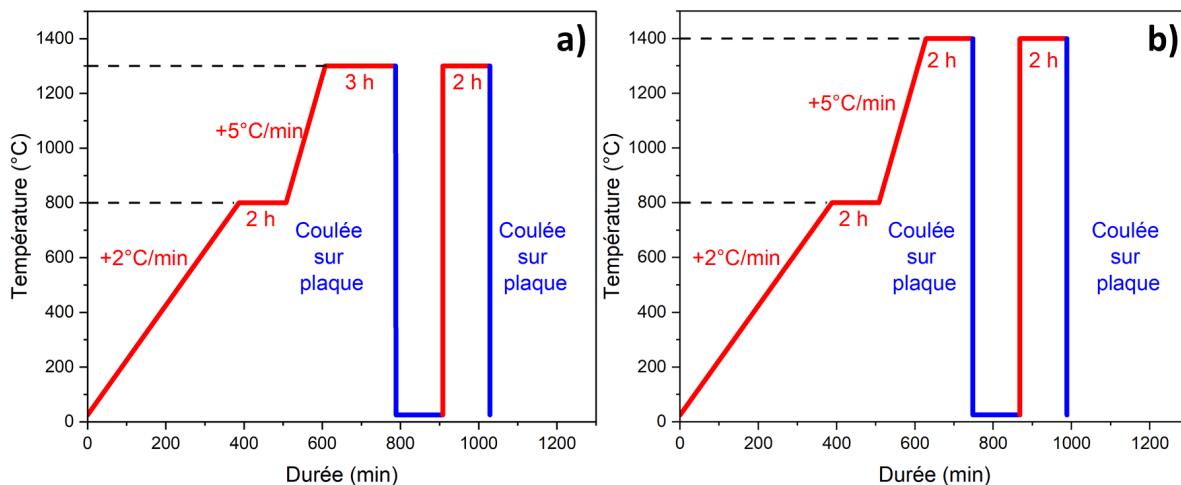
## 3.1 Synthèse des matériaux étudiés

### 3.1.1 Préparation des verres

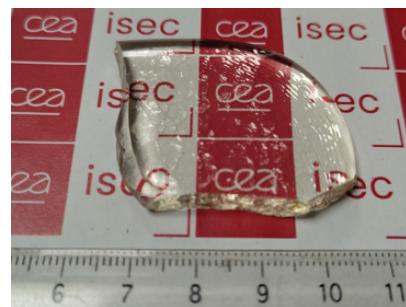
Les verres avec les différentes compositions sélectionnées sont élaborés par la méthode classique de fusion-trempe. Les précurseurs ([Tableau 3.1](#)), dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons-X, sont pesés dans les proportions définies et homogénéisés avec un mélangeur trois dimension (*TURBULA®*, *WAB*). Ces mélanges sont placés dans des creusets en platine rhodié (Pt/Rh). Ces creusets sont placés dans un four à moufle afin de subir le cycle thermique adéquat ([Figure 3.1](#)). Ces cycles thermiques d'élaboration comportent des rampes en température modérées (+2°C/min) afin de ne pas provoquer de débordement des creusets lors de la décompositions des précurseurs (dégazages). Un palier isotherme de décarbonatation de 2 h à 800°C est appliqué afin de s'assurer de la totale décomposition des précurseurs. Les creusets sont maintenus à la température d'élaboration afin s'assurer de la bonne fonte du mélange. Après ce palier d'affinage, les matériaux sont coulés sur une plaque d'acier inoxydable (trempe) et refroidis à l'air. Les verres obtenus sont concassés grossièrement puis portés à la température d'élaboration afin de s'assurer de la bonne homogénéisation de la fonte verrière. Chaque élaboration de matériau représente 150 g de verre. Chaque verre étudié dans ces travaux de thèse résulte d'une unique élaboration, ce qui limite la quantité de matière à disposition mais, permet de s'assurer de l'homogénéité et de la composition identique du matériau de départ.

**Tableau 3.1:** Précurseurs utilisés pour l’élaboration des systèmes d’étude.

Précureur	Fournisseur	Pureté (%)
BaCO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.8
CaCO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.0
SiO <sub>2</sub>	SIFRACO	>99.0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	VWR Prolabo	>99.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	98.0
MgO	Alfa Aesar	99.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	>99.9

**Figure 3.1:** Cycle thermique d’élaboration des verres a) du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, b) des systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (R = Ca ou Ba).

Suite à ces cycles thermiques, des matériaux visuellement homogènes, transparents et a priori vitreux sont obtenus (Figure 3.2). Afin de caractériser leurs propriétés, ceux-ci sont analysés via différentes techniques détaillées ci-après au paragraphe 3.2.

**Figure 3.2:** Verre élaboré en four à moufle et coulé sur plaque.

### 3.1.2 Préparation des vitrocéramiques

Les matériaux vitrocéramiques préparés pour cette étude sont élaborés à partir de poudre de verre, de distribution granulométrique contrôlée (20 - 40  $\mu\text{m}$ ). Pour cela, les verres sont broyés avec un vibro-broyeur (*MM 400, Retsch*) dans des jarres en carbure de tungstène (WC) et des billes en carbure de tungstène. La poudre grossière obtenue est tamisée avec une tamiseuse (*AS 200, Retsch*). Ensuite, la poudre de fraction granulométrique contrôlée est insérée dans un creuset en platine/or (Pt/Au) à hauteur de  $\sim 2$  g par échantillon. Le creuset est ensuite inséré dans un four tubulaire à froid (*AET Technologies*). Enfin, le creuset subit le cycle thermique de traitement thermique approprié. La rampe de température utilisée est de  $+5^\circ\text{C}/\text{min}$  et, les échantillons sont retirés du four à chaud et refroidis à l'air ambiant.

## 3.2 Caractérisation des matériaux étudiés

Ce paragraphe permet de décrire les techniques de caractérisation employées au cours de ces travaux de thèse. Pour chaque technique utilisée, l'intérêt de la technique de caractérisation, le principe et la méthodologie employée pour chaque technique seront développés. Ce paragraphe abordera notamment la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons-X sur poudre. Ces deux méthodes seront particulièrement utilisées pour caractériser les échantillons (vitreux et vitrocéramiques) de cette étude. Sauf mention contraire, l'acquisition et l'analyse des résultats ont été effectuées par mes soins.

### 3.2.1 Pycnométrie hélium sur poudre

La pycnométrie hélium, permet par mesure de différence de pression, de connaître le volume occupé par un échantillon. Dans le cadre de ces travaux de thèse, cette technique est utilisée pour déterminer la masse volumique (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) des verres élaborés.

Un pycnomètre à gaz est constitué de deux chambres : l'une contenant un échantillon et une seconde étant vide (référence). Les deux chambres ont des volumes calibrés :  $V_c$  pour la chambre de l'échantillon et  $V_r$  pour la chambre de référence. Dans un premier temps, la chambre contenant l'échantillon est remplie avec du gaz à une pression  $P_1$ . Ensuite, le gaz est relâché entre les deux chambres afin de s'équilibrer à la pression  $P_2$ . La différence entre les pressions  $P_1$  et  $P_2$  permet de remonter au volume occupé par l'échantillon  $V_s$ . Le volume de l'échantillon est connu grâce à l'[Equation 3.1 \[104\]](#) :

$$V_s = V_c - \frac{V_r}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3.1)$$

En pratique, l'échantillon est d'abord pesé ( $m_s$ ) pour ensuite remonter à la masse volumique de l'échantillon ( $\rho_s$ ) avec l'[Equation 3.2](#) :

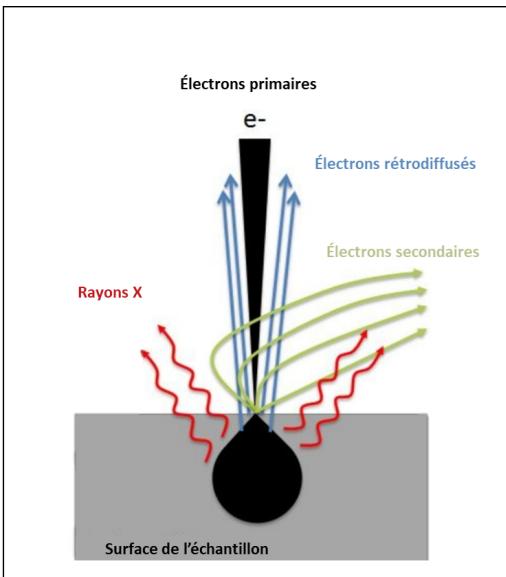
$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (3.2)$$

L'appareil utilisé est un *AccuPycII 1340* (*micromeritics*). Les échantillons ont été chargés sous forme de poudre dans une chambre de 10 cm<sup>3</sup> après avoir été séchés dans une étuve thermostatée à 50°C pour une durée minimum d'une nuit. Le protocole consiste à effectuer 15 purges de gaz avant la mesure, puis 30 cycles de mesures. Les valeurs rapportées sont les moyennes de ces 30 mesures effectuées à 25°C après vérification de leur stabilité dans le temps. L'incertitude donnée est l'écart-type standard sur les 30 densités déterminées.

### 3.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode couramment utilisée pour obtenir des informations topographiques ou chimiques sur des matériaux. Dans le cadre de ces travaux de thèse, cette technique est utilisée pour caractériser la microstructure et déterminer la composition chimique des échantillons (verres et vitrocéramiques) préparés.

Dans un microscope électronique à balayage, des électrons sont utilisés afin de créer des interactions rayonnement-matière à la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons primaires sont produits et accélérés dans un canon à électrons puis focalisés pour atteindre la surface de l'échantillon. Les interactions électrons-échantillon produisent des particules et des rayonnements caractéristiques en fonction des éléments rencontrés ([Figure 3.3](#)) [105].



**Figure 3.3:** Particules et rayonnements d'intérêt produits lors des interactions électrons-échantillon dans un microscope électronique à balayage.

Les électrons secondaires sont issus de chocs inélastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont de faible énergie (quelques eV) et sont détectés seulement s'ils sont issus de la surface de l'échantillon. Pour une tension d'accélération des électrons primaires de 15 kV, cette profondeur est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Ils permettent d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon (planéité, porosité, surface de poudre). Du fait de la méthode de préparation des échantillons, ces électrons ne seront que peu utilisés dans ces travaux de thèse.

Les électrons rétrodiffusés sont eux issus de chocs quasi-élastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont de haute énergie (quelques keV) et permettent de sonder l'échantillon plus profondément que les électrons secondaires (quelques centaines de nm à 15 kV). Ces chocs quasi-inélastiques dépendent du cortège électronique de l'atome rencontré : plus le cortège électronique est important ( $Z$  élevé), plus la quantité d'électrons rétrodiffusés émise est élevée. Ainsi, par analyse de contraste d'image, il est possible de rendre compte du contraste chimique dans l'échantillon. La résolution spatiale en mode électrons rétrodiffusés est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^2$ , le contraste est donc issu de la moyenne des contributions des atomes présents dans cette zone [106]. Ce mode d'analyse sera privilégié dans ces travaux de thèse afin de vérifier l'homogénéité des verres élaborés et de différencier les phases présentes dans les vitrocéramiques préparées.

Les rayons-X sont, quant à eux, issus de la désexcitation des atomes ionisés par le faisceau d'électrons

primaires. L'énergie d'un rayon-X est caractéristique du réarrangement électronique de l'atome concerné, ce qui permet une analyse chimique qualitative et quantitative d'un échantillon. Ce sont également des électrons de haute énergie (de quelques keV à quelques dizaines de keV). Ces rayons sont issus d'une profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$  de la surface de l'échantillon. Ainsi, on considère la poire d'interaction du faisceau d'électrons primaires de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^3$ . L'étude de volumes inférieurs est donc très limitée pour cette technique.

La spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons-X (EDX ou *Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*, en anglais) permet de quantifier les éléments chimiques présents dans le matériau en se basant sur les émissions de rayons-X. Cependant, l'analyse des éléments légers comme les alcalins (Li et Na en particulier) et le bore sont problématiques avec cette technique. En effet, les alcalins ont tendance à migrer sous le faisceau d'électrons primaires [107]. Les rayons-X émis par le bore sont, quant à eux, absorbés par la fenêtre qui protège le détecteur. En résulte un rendement de détection très faible pour le bore. En conséquence, les quantifications des échantillons contenant des alcalins sont faites en défocalisant le faisceau et les quantifications du bore sont réalisées par différence. Dans certains cas, les quantifications d'échantillons contenant du bore seront complétées par microsonde électronique (voir paragraphe 3.2.2.1).

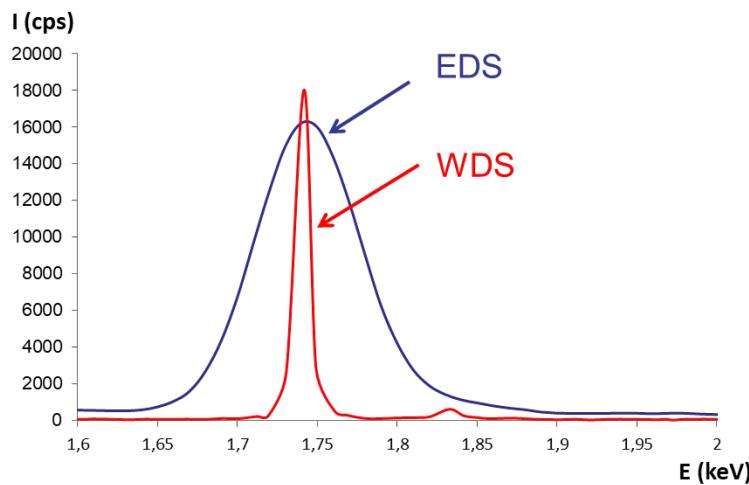
Les échantillons observés par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été préparés par enrobage dans de la résine époxy. Ces échantillons sont ensuite polis miroir (suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$  - base eau ou huile en fonction des affinités chimiques). Ces échantillons sont ensuite rendus conducteurs par un dépôt carbone de 20 nm. Les données MEB sont acquises avec un MEB *Supra 55 (ZEISS)*, équipé d'un canon à émission de champ. La tension typiquement utilisée est de 15 kV pour une distance de travail de 8.5 mm. Cette distance de travail est optimale pour l'analyse EDS des échantillons avec le détecteur *Quantax XFlash 4010 (BRUKER)*.

### 3.2.2.1 Microsonde électronique

La microsonde électronique est une technique de caractérisation chimique de la matière. Elle permet, comme la spectroscopie à dispersion d'énergie, de quantifier les éléments présents dans un échantillon grâce aux rayons-X qu'il réémet suite à un bombardement par des électrons. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la microsonde électronique est utilisée pour quantifier les éléments dans les verres et vitrocéramiques obtenus, notamment le bore.

La microsonde électronique de Castaing (ou *Electron Probe Micro Analysis - EPMA*, en anglais) permet, comme l'EDS, de caractériser la nature chimique d'un échantillon bombardé d'électrons

dans un MEB. Néanmoins cette méthode utilise un traitement des rayons-X différent. En effet, la différence entre les rayons-X ne se fait pas par discrimination en énergie mais en longueur d'onde. Il s'agit alors d'analyse dispersive en longueur d'onde (ou *Wavelength Dispersive Spectroscopy - WDS*, en anglais). Cette méthode repose sur la loi de Bragg (voir praragraphhe 3.2.3). Les rayons-X émis par l'échantillon vont tous être diffractés par un monocristal (en fonction de la gamme d'énergie étudiée), l'intensité du faisceau en fonction de l'angle diffracté est détectée et les données sont ensuite traitées pour remonter à l'énergie des rayons-X caractéristiques des éléments sondés. Cette méthode permet une meilleure résolution spectrale que l'EDS (Figure 3.4) et elle permet de quantifier le bore [108].



**Figure 3.4:** Différence de résolution spectrale sur la raie  $K_{\alpha 1}$  du silicium (Si) par EDS (bleu) et WDS (rouge).

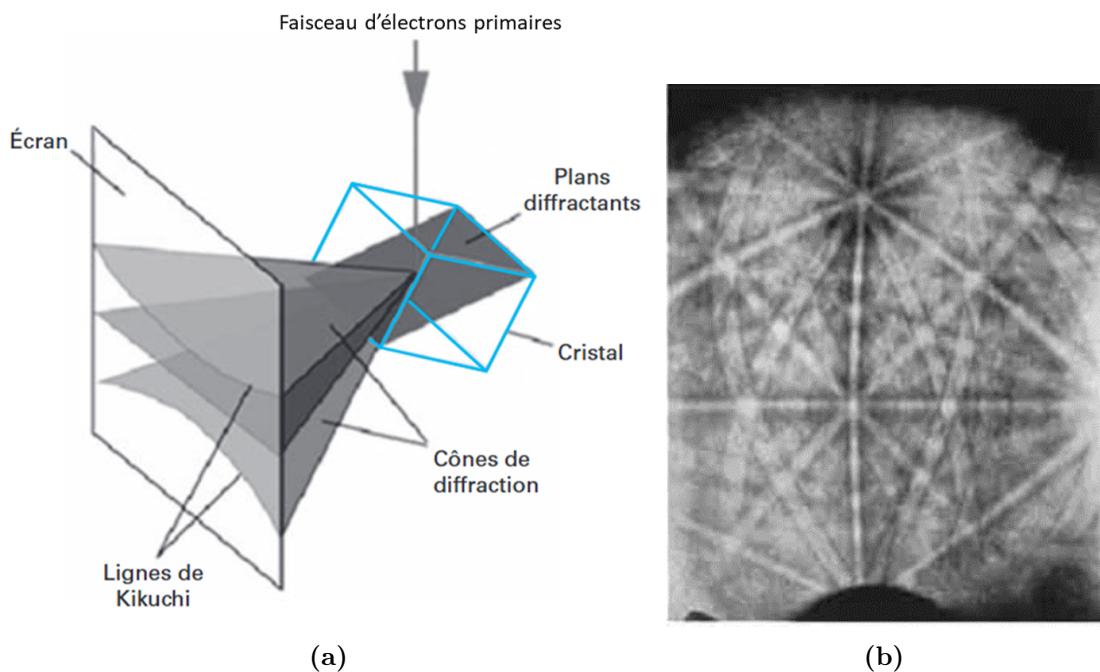
Les analyses par microsonde électronique ont été effectuée par Séverine Bellayer (Centrale Lille). La microsonde électronique est une *SX100* (*Cameca*), opérée à 15 kV et 10 nA. Les cristaux analyseurs sont *PC3* (*Mo/B<sub>4</sub>C*) pour le B, *TAP* (*Phtalate Acide de Thallium*) pour le Si, Na, Al et Mg et *PET* (*Pentaérythriol*) pour Ca et Ba. L'oxygène est calculé par stoechiométrie. Les résultats sont issus d'une moyenne de 10 mesures. Les incertitudes données sont les écarts-types sur les 10 mesures effectuées.

### 3.2.2.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés

La diffraction des électrons rétrodiffusés est une technique de caractérisation de la matière cristalline utilisant le phénomène de diffraction. Cette technique permet de connaître la nature des phases observées mais également, leur orientation cristallographique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la diffraction des électrons rétrodiffusés est utilisée afin de caractériser la nature et la proportion de

phases cristallines dans des échantillons de vitrocéramiques complexes.

La diffraction des électrons rétrodiffusés (ou *Electron Back-Scatter Diffraction - EBSD*, en anglais) est une méthode de caractérisation d'échantillons cristallins. Elle repose sur les interactions élastiques suivant la loi de Bragg (voir paragraphe 3.2.3) entre les électrons primaires et les atomes de la matière sondée. Ces électrons sont ensuite récoltés sur un détecteur, et forment ainsi des clichés de diffractions présentant des pseudo-bandes de Kikuchi (Figure 3.5). Pour des raisons de rendement, l'échantillon est incliné à  $\sim 70^\circ$ . L'analyse de ces clichés de diffraction donne accès à des informations structurales sur les plans cristallins diffractant [106].

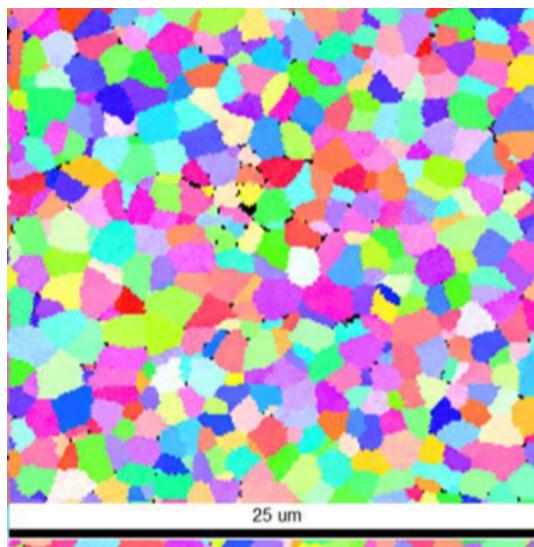


**Figure 3.5:** a) Représentation schématique de l'EBSD. Formation des pseudo-bandes de Kikuchi sur l'écran du détecteur. Adapté de [109]. et b) Cliché de diffraction obtenu sur de la fluorine. Adapté de [106].

Contrairement à l'analyse par diffraction des rayons-X sur poudre où l'échantillon est analysé dans son ensemble, et moyenne ainsi la contribution de toutes les phases cristallines en présence, l'EBSD permet d'accéder à des résolutions spatiales très faibles. Elles sont typiquement de l'ordre de la dizaine de nm. Par exemple, dans le fer et à 15 kV, cette résolution spatiale sera de l'ordre de 50 nm. Cette résolution permet de sonder des objets de taille inférieure au micron, ce qui est rapidement limité en MEB [106]. Cependant, pour accéder à une telle précision, la préparation de la surface des échantillons doit être effectuée avec grand soin. Comme le phénomène de diffraction met seulement en jeu les 10 à 20 premiers nanomètres sous la surface, la topographie de l'échantillon (rugosité,

porosité) est un point clef de l’analyse. Une préparation de surface manquant de qualité, amènera à des clichés de diffraction de faible qualité également [106].

En balayant la surface d’un échantillon, cette technique permet d’identifier la phase cristalline diffractant pour chaque élément de surface (pixel) sondé et l’orientation cristallographique du plan diffractant (Figure 3.6). Ainsi, en comptant les pixels de chaque phase dans l’échantillon sondé, il est possible de réaliser une quantification surfacique des phases présentes dans celui-ci.



**Figure 3.6:** Analyse EBSD d’une céramique transparente obtenue à partir de la cristallisation totale et congruente d’un verre de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ . Adapté de [110].

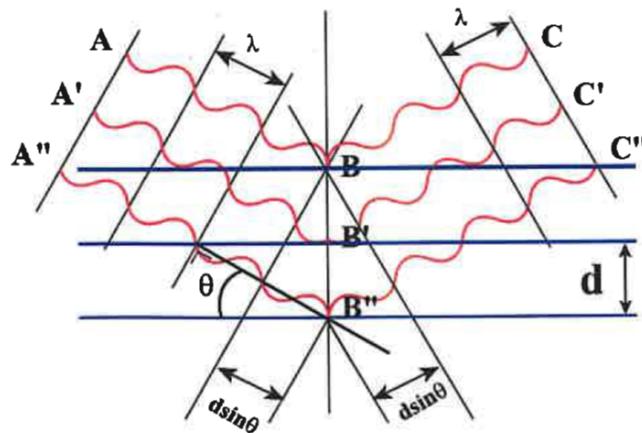
Les analyses EBSD ont été réalisées à l’Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d’Orsay (ICMMO). L’acquisition et le traitement des données ont été réalisés par François Brisset. Les échantillons analysés ont premièrement été polis au laboratoire de Marcoule (LFCM) en terminant par une suspension de silice colloïdale (OPS, 0.02  $\mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus suite à cette préparation n’étant pas satisfaisants (pas d’obtention de clichés de diffraction), les échantillons ont été à nouveau polis avec de l’OPS à l’ICMMO. Les résultats présentés sont issus de cette dernière préparation. L’appareil utilisé est un MEB FEG *Supra 55 VP* (*ZEISS*), fonctionnant à 20 kV et 4 nA, utilisant le mode de pression contrôlée entre 20 - 25 Pa d’azote selon les échantillons, avec une distance de travail 12 mm. Les clichés EBSD ont été enregistrés avec une caméra *Velocity* (*EDAX*), et l’indexation a été effectuée avec le logiciel *OIM Analysis* (v9.1).

### 3.2.3 Diffraction des rayons-X sur poudre

#### 3.2.3.1 Principe de la diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X sur poudre est une technique d'analyse minéralogique d'échantillons (vitro-)cristallins. Cette analyse permet de connaître la nature des phases cristallines présentes dans un échantillon pulvérulent. Elle permet également de constater le caractère amorphe des échantillons (verre par exemple). Dans le cadre de ces travaux de thèse, la diffraction des rayons-X sur poudre est utilisée pour caractériser la nature amorphe ou (vitro-)cristalline des échantillons de poudres préparées. Cette technique est également utilisée afin de quantifier les phases présentes dans les échantillons. Ce point spécifique est développé dans le paragraphe 3.2.3.2.

La Diffraction des rayons-X (DRX) est une technique de caractérisation de la matière cristalline. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau incident de rayons-X et les atomes d'un échantillon (Figure 3.7).



**Figure 3.7:** Représentation schématique de l'interaction des rayons-X avec les atomes d'un composé cristallin.

Pour un matériau composé de répétitions périodiques d'un motif d'atomes (structure cristalline), les rayons-X sont diffusés par les atomes de manière cohérente et peuvent créer des interférences. Ces interférences sont dites constructives si elles respectent la loi de Bragg (Equation 3.3).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre 2 plans cristallins (distance interréticulaire),  $\theta$  angle d'incidence du faisceau,  $n$  un entier représentant l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident. L'intensité d'une interférence, aussi appelée raie de diffraction ou réflexion, est définie

par l'[Equation 3.4](#) :

$$I_{hkl} = S \times C_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (3.4)$$

avec  $S$  un facteur d'échelle,  $C_{hkl}$  regroupe de multiples facteurs correctifs (multiplicité de la raie, polarisation de Lorentz, orientation préférentielle,...) et  $F_{hkl}$  le facteur de structure de la raie ( $hkl$ ) [52]. Ce dernier, plus complexe, dépend de l'angle de diffraction  $\theta$  mais aussi du facteur de diffusion atomique  $f_j$  lui même dépendant de la nature de l'atome considéré. Le facteur de structure est défini par l'[Equation 3.5](#) :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j T_j e^{2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (3.5)$$

avec  $f_j$  le facteur de diffusion de atomique,  $T_j$  le facteur d'agitation thermique,  $hkl$  les indices de Miller du plan de diffraction et  $(x_j, y_j, z_j)$  les positions l'atome  $j$  dans la maille.

### 3.2.3.2 Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

Bien que la DRX soit majoritairement utilisée pour identifier des phases cristallines dans un échantillon, une analyse quantitative est possible. L'analyse quantitative par la méthode de Rietveld est l'une d'entre elles [111]. Celle-ci permet, en comparant des données expérimentales et des données calculées, de quantifier de façon relative les phases cristallines présentes dans l'échantillon. L'intensité calculée ( $Y_{ci}$ ) en tout point  $i$  d'un diffractogramme, d'un matériau contenant  $N$  phases cristallisées est la somme des intensités chaque phase  $\Phi$  : son expression est donnée par l'[Equation 3.6](#) :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} C_{\Phi k} \times |F_{\Phi k}|^2 \times \Omega_{\Phi k} \quad (3.6)$$

avec  $Y_{bi}$  l'intensité du fond continu au point i,  $S_{\phi}$  le facteur d'échelle de la phase  $\Phi$ ,  $C_{\Phi k}$  de multiples facteurs correctifs de la  $k$  ième raie de diffraction,  $F_{\Phi k}$  le facteur de structure de la  $k$  ième raie de diffraction de la phase  $\Phi$  et  $\Omega_{\Phi k}$  la fonction globale de profil de raie de la phase  $\Phi$  [52]. L'affinement par la méthode de Rietveld consiste à réduire l'écart global entre les intensités observées et calculées par la méthode des moindres carrés ([Equation 3.7](#)) :

$$M = \sum P_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (3.7)$$

avec  $Y_i$  l'intensité observée et  $P_i = \frac{1}{Y_{ci}}$  [52].

La fraction massique de la phase  $\Phi$  peut-être écrite telle que :

$$W_\phi = \frac{S_\Phi(ZMV_c)_\Phi}{\sum_{\Phi=1}^N S_\Phi(ZMV_c)_\Phi} \quad (3.8)$$

avec  $W$  la fraction massique,  $Z$  le nombre d'unités formulaires par maille,  $M$  la masse molaire et  $V_c$  le volume de maille de la phase  $\Phi$ .

Lorsqu'un échantillon contient une phase amorphe (ou non-diffractante face aux rayons-X), l'affinement par la méthode de Rietveld ne la prend pas en compte dans la modélisation du diffractogramme. Afin de quantifier cette phase amorphe, un étalon interne peut-être utilisé. Ce matériau de référence (étalon) doit :

- être complètement cristallin ;
- avoir le moins possible de raies de diffraction en superposition avec celles du mélange étudié ;
- avoir un coefficient d'absorption aux rayons-X du même ordre de grandeur que celui des phases en présence ;
- être introduit en proportion contrôlée et suffisante pour que son intensité globale soit du même ordre de grandeur que celui du mélange (ne pas "écraser" le signal du mélange).

Une fois ces conditions respectées, un affinement par la méthode de Rietveld permettra de quantifier les phases diffractantes en présence (dont la référence). On obtient alors :

$$(W_\Phi)_X = \frac{m_\Phi}{m_R + \sum_{\Phi=1}^N m_\Phi} \quad (3.9)$$

et :

$$(W_\Phi)_{vrai} = \frac{m_\Phi}{m_R + m_{amorphe} + \sum_{\Phi=1}^N m_\Phi} \quad (3.10)$$

alors on a :

$$(W_\Phi)_{vrai} = \frac{(W_R)_{vrai}}{(W_R)_X} (W_\Phi)_X \quad (3.11)$$

avec  $(W_\Phi)_X$  fraction massique de la phase  $\Phi$  obtenue après affinement,  $(W_\Phi)_{vrai}$  fraction massique de la phase  $\Phi$  dans le mélange avec référence,  $(W_R)_X$  fraction massique de la phase de référence obtenue après affinement,  $(W_R)_{vrai}$  fraction massique de la phase de référence introduite dans le

mélange,  $m_\Phi$  masse de la phase  $\Phi$ ,  $m_R$  masse de la phase de référence introduite dans le mélange et  $m_{amorphe}$  masse de phase amorphe dans le mélange. Enfin on peut déterminer la fraction massique d'une phase du mélange ( $(W_\Phi)_{brut}$ ) avant introduction de la phase de référence avec :

$$(W_\Phi)_{brut} = \frac{(W_\Phi)_{vrai}}{1 - (W_R)_{vrai}} \quad (3.12)$$

Seule une description succincte de la quantification par la méthode de Rietveld a été effectuée. Le détail précis des phénomènes sous-jacents ainsi que les algorithmes d'affinement sont rappelés dans divers ouvrages [52, 112].

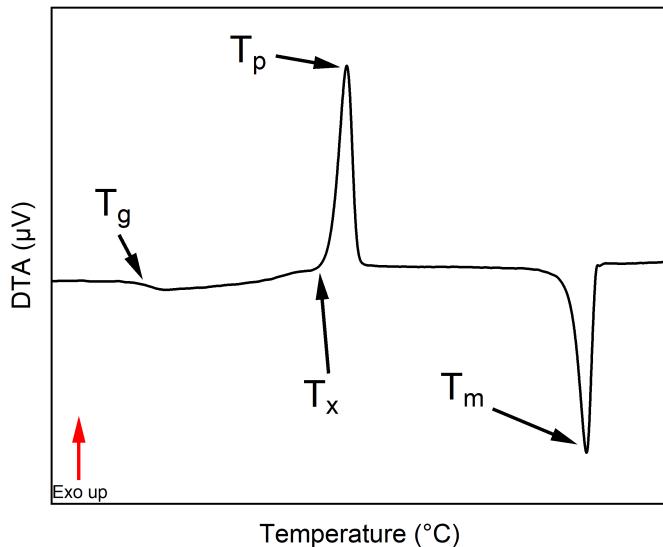
L'analyse cristallographique des échantillons est menée par diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre. Les échantillons sont analysés grâce à un diffractomètre *Empyrean* (*Malvern Panalytical*) équipé d'un détecteur *1Der*. Les diagrammes de diffraction sont collectés grâce à un tube cuivre (Cu) pour une longueur d'onde  $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$ . Le tube est maintenu à une tension de 45 kV et 40 mA lors des analyses. Ces analyses sont effectuées sur la plage angulaire 10 - 90° ( $2\theta$ ), avec un pas de 0.017°. Une plage angulaire de 10 - 120° ( $2\theta$ ) a été employée pour les acquisitions servant à la quantification de phases. Le dépouillement des diffractogrammes est effectué avec le logiciel *HighScore(Plus)* (*Malvern Panalytical*) (v5.2), en utilisant la base de donnée *ICDD 5+ 2024*. Les affinements par la méthode de Rietveld ont été effectués avec le même logiciel. Dans l'ordre, les paramètres affinés sont le facteur d'échelle, le décalage en zéro, les paramètres de maille,  $W$ , le facteur de mélange  $\eta_0$ ,  $V$ ,  $U$  et l'orientation préférentielle de certaines phases cristallines en utilisant la fonction March-Dollase. Le fond a été défini manuellement par interpolation de points en utilisant la fonction "*Cubic spline interpolation*".

### 3.2.4 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est une technique d'analyse qui compare la température d'un échantillon avec celui d'une référence lors de cycles thermiques. Cette technique permet, au cours de ces travaux de thèse, d'acquérir des données sur des phénomènes thermiques dans les échantillons analysés, typiquement la température de transition vitreuse ou la cristallisation d'un verre.

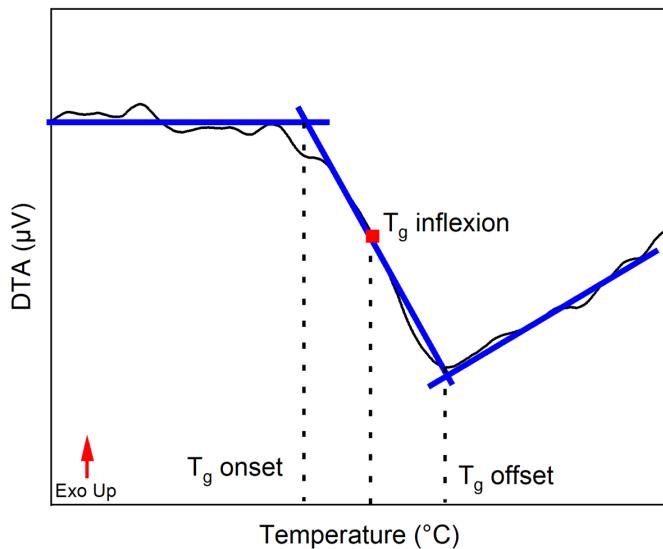
L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permet de sonder le comportement des matériaux en température. Cette technique permet de mettre en évidence des phénomènes thermiques. Pour les verres, cela peut permettre de déterminer la température de transition vitreuse, la ou les températures de cristallisation, la ou les températures de transition de phase. On notera que certains phénomènes sont endothermiques (transition vitreuse d'un verre et fusion de cristaux par

exemple) et d'autres sont exothermiques (cristallisation par exemple). Cette technique repose sur la mesure des variations de température de l'échantillon vis à vis d'une référence inerte sur la plage de température balayée. En [Figure 3.8](#), se trouve une courbe ATD typique d'un verre et les températures caractéristiques d'un verre y sont indiquées.



**Figure 3.8:** Courbe ATD typique d'un verre. Les différentes températures annotées correspondent à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de début de cristallisation ( $T_x$ ), la température de pic de cristallisation ( $T_p$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ).

Comme il a été évoqué au paragraphe [2.6.2](#), la transition vitreuse est un phénomène qui s'étend sur un domaine de température. Ainsi, il existe plusieurs façons de déterminer la température de transition vitreuse. La [Figure 3.9](#) présente trois points identifiables comme température de transition vitreuse. Ces trois méthodes de détermination de  $T_g$  peuvent être réalisées par analyse graphique ou par étude de la dérivée première du signal. Cette dernière méthode sera utilisée dans ces travaux et permettra de rendre compte de la " $T_g$  onset".



**Figure 3.9:** Description schématique des différentes méthodes de détermination de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Les analyses thermiques différentielles (ATD) sont effectuées sur des échantillons de poudre. Pour les échantillons de verre, une distribution granulométrique contrôlée entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  est utilisée. Les échantillons ( $\sim 70 \text{ mg}$ ) sont placés dans un creuset platine. Un creuset Pt vide est utilisé comme référence. Les analyses sont effectuées avec un appareil *SetSys Evolution* (*Setaram*) sous air et en chauffant à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à atteindre  $1000^\circ\text{C}$ . La température de transition vitreuse ( $T_g$  onset) des verres est déterminée en utilisant la dérivée première du signal. Les températures de début ( $T_x$ ) et de pic ( $T_p$ ) de cristallisation sont déterminées par extrapolation des signaux. Les valeurs sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

### 3.2.5 Dilatométrie

L'analyse dilatométrique est une technique d'analyse qui permet de suivre l'expansion ou la rétractation d'échantillon lors de cycles thermiques imposés. Cette technique permet notamment de déterminer le coefficient d'expansion thermique des matériaux analysés. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la dilatométrie est utilisée pour déterminer le coefficient d'expansion thermique des matériaux préparés (verres et vitrocéramiques), mais également leur température de transition vitreuse et leur température de ramollissement dilatométrique.

Le Coefficient d'Expansion Thermique (CET) permet de décrire la variation de volume d'un solide en fonction de sa température. Par convention, le coefficient rapporté est le coefficient d'expansion linéaire, noté  $\alpha$  (Equation 3.13) et non pas volumique, noté  $\beta$  (Equation 3.14). Cette expansion,

linéaire ou volumique, s'exprime en  $K^{-1}$  [113].

$$\alpha = \frac{dL}{L dT} \quad (3.13) \qquad \beta = \frac{dV}{V dT} \quad (3.14)$$

Le coefficient d'expansion thermique des matériaux n'est pas toujours constant avec la température : par exemple, la mesure de la courbe  $L = f(T)$  pour les métaux montre des variations non-linéaires de la longueur et donc, des CET dépendants de la température [114]. La plage de température sur laquelle le CET est mesuré est donc importante. Afin de comparer différents matériaux entre eux, il est nécessaire qu'elle soit précisée. Le CET mesuré sur une plage spécifique de température est défini par l'[Equation 3.15](#) pour le linéaire et, l'[Equation 3.16](#) pour le volumique [113] :

$$\alpha_{T_1 - T_2} = \frac{\frac{L_2 - L_1}{L_0}}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta L}{\Delta T L_0} \quad (3.15) \qquad \beta_{T_1 - T_2} = \frac{\frac{V_2 - V_1}{V_0}}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta V}{\Delta T V_0} \quad (3.16)$$

avec  $T_1$  la température initiale de la gamme de mesure,  $T_2$  la température finale,  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon,  $L_1$  la longueur à  $T_1$ ,  $L_2$  la longueur à  $T_2$ ,  $V_0$  le volume initial de l'échantillon,  $V_1$  le volume à  $T_1$  et  $V_2$  le volume à  $T_2$ . Cette valeur de CET moyen ainsi obtenue n'est correcte que si le CET ne varie que très peu sur la gamme de température considérée. Dans le cas d'un matériau isotrope, comme les verres, le CET volumique est lié au CET linéaire par l'[Equation 3.17](#) [113] :

$$\beta = 3 \times \alpha \quad (3.17)$$

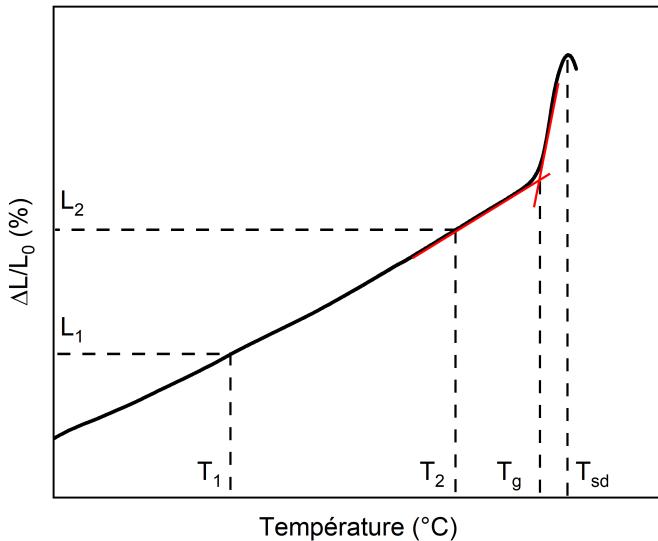
Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux phases non-miscibles formant un solide. L'expansion thermique de ces matériaux est plus difficile à décrire. La relation de *Turner* décrit le CET d'un matériau composite par l'[Equation 3.18](#) [115] :

$$\beta_{composite} = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\beta_i m_i K_i}{d_i} \right)}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{m_i K_i}{d_i} \right)} = \frac{\sum_{i=1}^n (\beta_i V_i K_i)}{\sum_{i=1}^n (V_i K_i)} \quad (3.18)$$

avec  $\beta_i$  le coefficient d'expansion volumique,  $m_i$  la fraction massique,  $K_i$  le module d'élasticité isostatique,  $d_i$  la masse volumique et  $V_i$  la fraction volumique de la phase  $i$  pour les  $n$  phases en présence. D'autres modèles comme ceux de *Kerner* ou *Schapery* existent également [116].

Une courbe typique de dilatométrie (ou dilatogramme) d'un verre permet de déterminer trois caractéristiques du verre : son CET, sa température de transition vitreuse  $T_g$  et sa température de ramol-

lisvement dilatométrique  $T_{sd}$ . Le CET est mesuré sur la section linéaire de la courbe (Figure 3.10). D'après l'[Equation 3.15](#), le CET est donc la pente moyenne du dilatogramme dans sa partie linéaire.



**Figure 3.10:** Dilatogramme typique d'un verre.

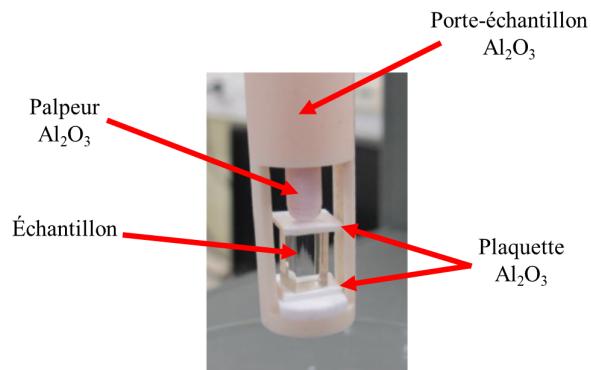
Sur un dilatogramme, la  $T_g$  est la température à laquelle la courbe passe d'un domaine linéaire à un second domaine linéaire. La  $T_g$  est lu graphiquement à l'intersection des tangentes extrapolées de ces domaines. Le CET du verre au-delà de sa  $T_g$  est bien plus élevé car la structure du verre, "solide" en dessous de  $T_g$ , change vers une structure "liquide" où les unités structurales sont moins fortement liées et l'expansion du matériau est plus sensible aux variations de température [117]. La température du pic d'allongement maximal ( $T_{sd}$  sur la Figure 3.10) correspond à la température de ramollissement dilatométrique. A cette température, le palpeur s'enfonce dans le verre. Ce point correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{10}$  Pa.s [45]. Au-delà de cette température l'échantillon subit un phénomène de fluage sous la contrainte exercée.

Les vitrocéramiques peuvent être décrites comme des matériaux composites constitués de phase(s) vitreuse(s) et de cristaux. Néanmoins, la relation privilégiée dans les études de coefficient d'expansion thermique des vitrocéramiques est une loi de mélange ne prenant pas en compte le module d'Young ou la densité des phases constitutantes [118, 119]. Il s'agit de sommes pondérées en masse ou en volume des CET des différentes phases présentes dans la vitrocéramique ([Equation 3.19](#) et [Equation 3.20](#)).

$$\alpha_{composite} = \sum_{i=1}^n (\alpha_i m_i) \quad (3.19)$$

$$\beta_{composite} = \sum_{i=1}^n (\beta_i m_i) \quad (3.20)$$

Les analyses dilatométriques ont été effectuées sur des échantillons massifs (hauteur de 15 mm maximum). L'appareillage utilisé pour ces mesures est un dilatomètre mécanique vertical *SetSys 16/18 non-evo* (*Setaram*). Un palpeur hémisphérique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que deux plaquettes en alumine ont été utilisées pour les analyses (Figure 3.11). Celles-ci ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de 3°C/min, sous air, en appliquant une charge de 5 g sur les échantillons. La température de transition vitreuse ( $T_{gd}$ ) a été déterminée par extrapolation des deux parties linéaires des dilatogrammes. La température de ramollissement dilatométrique ( $T_{sd}$ ) est repérée par le maximum d'élongation de l'échantillon. Elle n'est pas forcément atteinte pour chaque échantillon. Le montage expérimental ne permet pas de la détecter automatiquement et donc, de couper la mesure afin d'éviter que l'échantillon ne "coule" dans l'appareil. Les coefficients d'expansion thermique sont calculés comme étant la moyenne des CET sur la gamme de température indiquée. Les valeurs de températures sont données avec un incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Les valeurs de CET sont données avec une incertitude de  $\pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , incertitude sur la mesure déterminée au laboratoire.



**Figure 3.11:** Photographie du porte échantillon du dilatomètre *SetSys 16/18 non-evo* (*Setaram*).

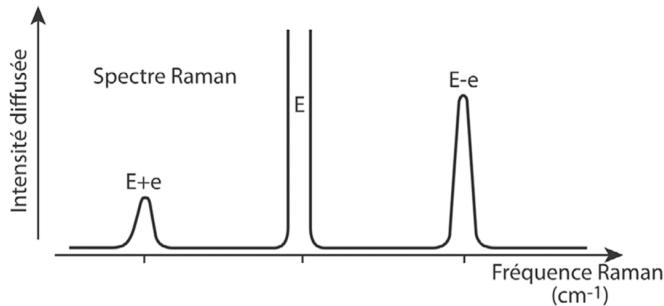
### 3.2.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil analytique très utilisé dans l'étude des verres. Cette méthode de caractérisation permet d'obtenir des informations sur la structure du matériau et les changements structuraux que celui-ci peut subir suite à un traitement thermique par exemple (cristallisation) [120]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la spectroscopie RAMAN est utilisée pour analyser la structure des verres élaborés.

En spectroscopie Raman, une onde monochromatique intense (laser), d'énergie E, est utilisée comme rayonnement incident. Sa quasi-totalité est réfléchie sur la surface de l'échantillon ou bien le traverse sans interagir avec les atomes. Seule une faible partie de l'onde monochromatique est

diffusée. Cette diffusion est majoritairement élastique et l'onde diffusée conserve son énergie initiale, c'est la diffusion de *Rayleigh*. L'autre partie de la diffusion de l'onde incidente est inélastique, c'est à dire que l'onde diffusée a perdu ou gagné de l'énergie par rapport à l'onde incidente. C'est l'effet Raman [52].

La spectroscopie Raman repose donc sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Ces vibrations correspondent à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle des liaisons. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisation de la molécule [52]. Les raies les plus intenses du rayonnement diffusé qui ont perdu de l'énergie par rapport au faisceau incident sont appelées "*Stokes*", leurs symétriques par rapport à la raie associée à la diffusion *Rayleigh* sont appelées "*anti-Stokes*" (Figure 3.12).



**Figure 3.12:** Schématisation de l'effet Raman. Raie centrale d'énergie E, correspondant à la diffusion de *Rayleigh* de l'onde incidente avec cette même énergie E. La diffusion Raman est représentée par les deux bandes d'énergie E-e (*Stokes*) et E+e (*anti-Stokes*) avec e, la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels initiaux et finaux. Extrait de [52].

Les raies Raman sont identifiées notamment par leur fréquence de résonnance (position centrale de la raie). Celle-ci ne dépend pas des conditions techniques expérimentales, mais cela suppose une calibration parfaite du spectromètre grâce à un matériau de référence comme le silicium [121]. L'identification des bandes Raman est effectuée sur la base de table d'identifications : des matériaux modèle servent d'empreinte caractéristique pour une structure donnée. Ces structures sont caractérisées par d'autres moyen, comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), par exemple. Il existe de nombreux articles de revue regroupant ces tables de données spécifiques aux matériaux sondés [122].

L'acquisition et le traitement des données RAMAN ont été effectués par Maggy Colas de l'IRCER de Limoges. La spectroscopie Raman a été effectuée sur des échantillons de poudre de verre de dispersion granulométrique contrôlée (20 - 40 µm). L'appareil utilisé est un *InVia Reflex*

(*Renishaw*). Il est équipé d'un microscope confocal avec une source laser ( $\lambda = 532$  nm). Les spectres ont été acquis avec une puissance de 15 mW en utilisant un objectif  $\times 20$ . Les spectres ont été enregistrés sur la plage spectrale  $350 - 1670\text{ cm}^{-1}$  pendant 10 secondes avec une résolution spectrale de  $1.2\text{ cm}^{-1}$  avec un réseau 2400 gr/mm.



# 4

## Étude de verres dans le système $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

### Sommaire

---

4.1	Étude des verres avec différents rapports $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	98
4.1.1	Caractérisations chimiques et microstructurales . . . . .	98
4.1.2	Propriétés thermiques et thermomécaniques . . . . .	100
4.2	Étude de la cristallisation des verres . . . . .	103
4.2.1	Structure et microstructure des vitrocéramiques . . . . .	104
4.2.1.1	Vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al . . . . .	104
4.2.1.2	Vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al . . . . .	108
4.2.1.3	Vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al . . . . .	113
4.2.1.4	Vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al . . . . .	118
4.2.1.5	Bilan des phases cristallines identifiées . . . . .	123
4.2.2	Analyses quantitatives des vitrocéramiques . . . . .	125
4.2.2.1	Analyses quantitatives par la méthode de Rietveld . . . . .	126
4.2.2.2	Analyses quantitatives par EBSD . . . . .	132
4.2.2.3	Bilan . . . . .	142

## Chapitre 4 – Étude de verres dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

4.2.3	Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques . . . . .	147
4.2.3.1	Vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al . . . . .	148
4.2.3.2	Vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al . . . . .	149
4.2.3.3	Vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al . . . . .	150
4.2.3.4	Vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al . . . . .	152
4.2.3.5	Bilan . . . . .	153
4.3	Tests d’interaction joint/interconnecteurs . . . . .	155
4.3.1	Protocole . . . . .	155
4.3.2	Résultats et discussion . . . . .	156
4.3.3	Conclusion . . . . .	163
4.4	Conclusion . . . . .	164

---

L'

Objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de variations de compositions sur les verres du système vitreux BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Les joints de scellement à base de verres d'oxydes dans ce système sont sujets à l'apparition de plusieurs phases délétères : la phase monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) et la phase chromate de baryum ( $\text{BaCrO}_4$ ). Ces phases sont en effet délétères car leur coefficient d'expansion thermique (CET) sont très différents par rapport à ceux des matériaux à étancher (voir [Chapitre 2](#)).

Tout d'abord dans l'optique de supprimer (ou du moins de réduire) l'apparition de ces phases délétères, la démarche a été d'élaborer des verres dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO contenant différents rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (substitution de BaO par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et, de caractériser leurs propriétés telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et le coefficient d'expansion thermique (CET). Dans un second temps, un verre contenant du lanthane a été élaboré afin d'évaluer l'impact de cet élément sur le système vitreux. Cependant, les résultats ayant trait à ce verre sont entièrement présentés en annexe [A.1](#). Le choix a été fait de ne pas développer cette partie et de se focaliser sur l'étude des verres contenant différents rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ensuite, l'objectif de ce chapitre est de décrire les évolutions microstructurales (cristallisation) subies par les verres à 750°C, température moyenne de fonctionnement des électrolyseurs. Pour cela, des échantillons ont été traités thermiquement à 750°C pendant 1 h, 24 h, 48 h, 168 h et 672 h. La structure et la microstructure des matériaux obtenus sont étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons-X (DRX). La quantité de phases cristallines dans les échantillons vitrocéramiques préparés est déterminée par affinement des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld (échantillons 1 h, 24 h, 48 h et 168 h) et par cartographie de diffraction des électrons rétrodiffusés (échantillon 672 h). L'évolution du coefficient d'expansion thermique des vitrocéramiques est également rapportée et reliée à l'évolution de la microstructure des échantillons.

Enfin, des tests préliminaires d'interaction entre les verres élaborés et les interconnecteurs en AISI441 ont été menés. Pour cela, des pastilles de poudre de verre ont été placées entre deux interconnecteurs et traitées thermiquement. Les échantillons ont été analysés par MEB-BSE et MEB-EDS pour mettre en évidence leur structure et l'interface joint/interconnecteur formée.

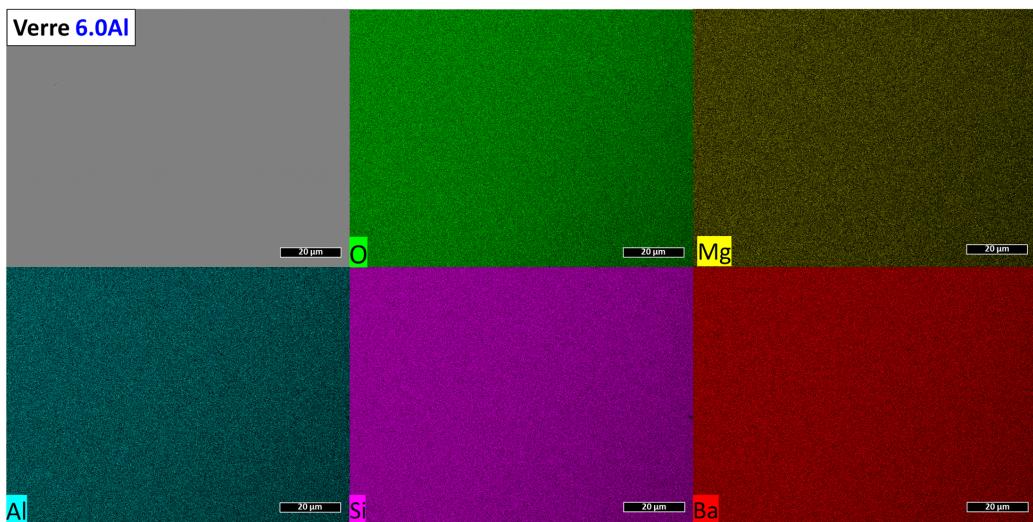
## 4.1 Étude des verres avec différents rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.1.1 Caractérisations chimiques et microstructurales

Les verres de cette étude, dont les compositions sont détaillées dans le [Tableau 2.4](#), sont élaborés par double fusion/trempe de précurseurs (voir [Chapitre 3](#)). Les matériaux élaborés sont transparents et montrent une très légère teinte marron ([Figure 4.1](#)). Cette teinte est due à la proportion de baryum contenue dans les matériaux [123]. La [Figure 4.2](#) montre un cliché MEB-BSE et une cartographie élémentaire d'un verre préparé. Ces images montrent l'homogénéité du matériau car aucun contraste chimique n'est observé. La nomenclature des verres est construite à partir de leur teneur visée en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ainsi, le verre 6.0Al est le verre dont la composition visée contient 6.0%molaires d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Tableau 4.1](#)).

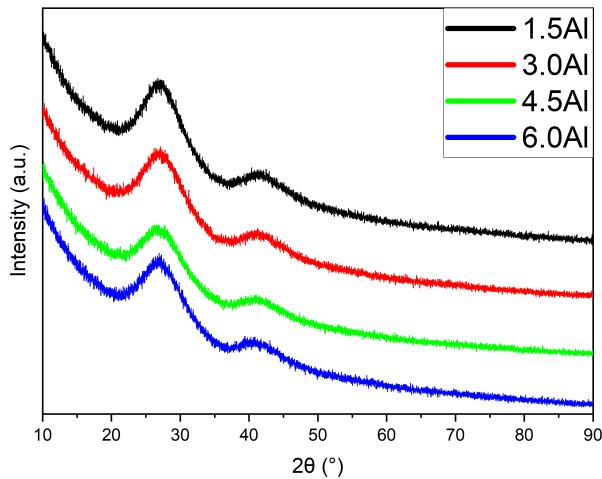


**Figure 4.1:** Photographie d'un morceau du verre 6.0Al coulé sur plaque.



**Figure 4.2:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire du verre 6.0Al. Échelle = 20 µm.

Les matériaux élaborés sont analysés par diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre. L'absence de pics de diffraction sur la [Figure 4.3](#) confirme le caractère amorphe des matériaux obtenus.



**Figure 4.3:** Diagrammes de diffraction des rayons-X des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al.

Afin de vérifier l'adéquation entre les compositions nominales visées et les compositions obtenues, les matériaux sont caractérisés chimiquement par MEB-EDS et microsonde électronique (EPMA). Les compositions déterminées sont proches des compositions nominales visées ([Tableau 4.1](#)). Toutefois quelques écarts de composition sont notables pour le taux de BaO, notamment. Les différences de résultats obtenus avec les deux techniques (EDS et EPMA) sont dues à la sensibilité de l'EDS au bore. Cet élément n'étant pas quantifié, les valeurs sont données après calcul de la différence à 100. Toutefois, le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est effectivement différent d'un échantillon à l'autre, ce qui permettra d'étudier l'influence de ce rapport sur les propriétés des verres (température de transition vitreuse, coefficient d'expansion thermique, cristallisation). Par la suite, le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déterminé par EPMA sera utilisé.

**Tableau 4.1:** Compositions des verres élaborés : compositions nominales visées, déterminées par EDS et par EPMA.

Nom	Technique d'analyse	Composition (% molaire)					Rapport BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.5Al	Visée	41.8	14.6	9.4	32.7	1.5	21.8
	EDS	41.70 ± 0.10	14.60 ± 0.70	9.46 ± 0.04	32.73 ± 0.30	1.51 ± 0.10	21.6
	EPMA	43.16 ± 0.19	12.86 ± 0.31	9.13 ± 0.05	32.99 ± 0.23	1.88 ± 0.05	17.5
3.0Al	Visée	41.8	14.6	9.4	31.2	3.0	10.5
	EDS	41.46 ± 0.76	17.21 ± 0.65	8.35 ± 0.10	29.86 ± 0.30	3.12 ± 0.09	9.5
	EPMA	41.51 ± 0.26	16.69 ± 1.01	8.16 ± 0.13	30.48 ± 0.82	3.16 ± 0.06	9.6
4.5Al	Visée	41.8	14.6	9.4	29.7	4.5	6.6
	EDS	39.68 ± 0.13	14.77 ± 0.23	8.90 ± 0.03	31.96 ± 0.07	4.68 ± 0.05	6.8
	EPMA	38.89 ± 0.28	16.84 ± 0.21	8.39 ± 0.08	31.39 ± 0.54	4.48 ± 0.08	7.0
6.0Al	Visée	41.8	14.6	9.4	28.2	6.0	4.7
	EDS	40.59 ± 0.15	12.88 ± 0.39	9.42 ± 0.06	31.18 ± 0.40	5.94 ± 0.08	5.2
	EPMA	39.58 ± 0.27	16.04 ± 0.44	9.06 ± 0.07	29.50 ± 0.32	5.82 ± 0.32	5.0

La masse volumique d'un verre est dépendante de sa composition, mais les liens entre composition et densité ne sont pas linéaires dans la plupart des cas [45]. Les variations de compositions entre les différents verres élaborés ne permettent d'observer qu'une tendance globale et qualitative. Dans notre cas, la réduction du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble réduire la masse volumique des verres élaborés (Tableau 4.2). La teneur en BaO est connue pour avoir une forte influence sur la masse volumique des verres : la diminution de cette teneur signifie diminution de la masse volumique [124]. L'influence de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépendra son rôle structural (formateur ou modificateur) dans le réseau vitreux. Dans notre cas, le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(BaO + MgO) étant toujours inférieur à 1, des unités [AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sont formées dans le réseau vitreux. Leur charge est compensée par un ion alcalino-terreux lors de l'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : cela a pour conséquence de réduire la masse volumique des verres [125].

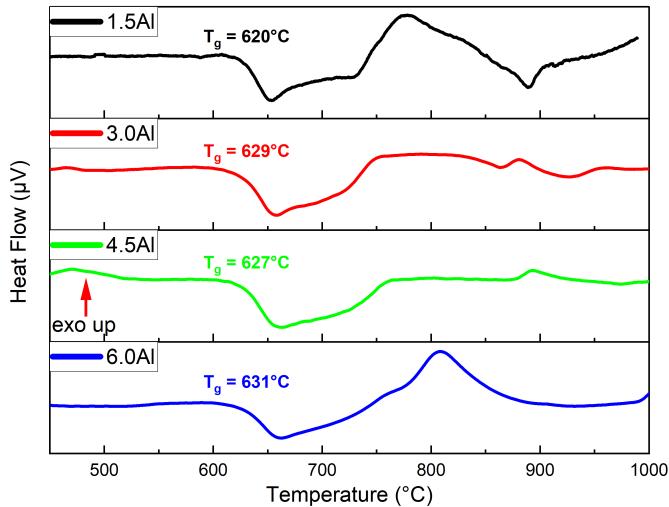
**Tableau 4.2:** Masses volumiques des verres élaborés déterminées par pycnométrie hélium.

Verre	Masse volumique (g·cm <sup>-3</sup> )
1.5Al	3.75 ± 0.05
3.0Al	3.71 ± 0.01
4.5Al	3.64 ± 0.01
6.0Al	3.57 ± 0.01

#### 4.1.2 Propriétés thermiques et thermomécaniques

Les matériaux sont également étudiés par analyse thermique différentielle (ATD) sur poudre de distribution granulométrique contrôlée (20 - 40 µm). Les courbes ATD (ou thermogrammes) des

verres sont présentées en [Figure 4.4](#). Les valeurs des températures de transition vitreuse sont rapportées dans le [Tableau 4.3](#). La  $T_g$  ne varie que faiblement avec les variations de compositions obtenues. Malgré l'incertitude de mesure, la  $T_g$  a tendance à augmenter avec le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui diminue. La réduction du taux de BaO dans le verre est responsable de l'augmentation de la température de transition vitreuse car le baryum est un élément alcalino-terreux (modificateur de réseau) qui va dépolymériser le réseau vitreux [125]. Concomitamment, l'augmentation de la proportion d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres affecte également les propriétés thermiques des verres. Étant un oxyde intermédiaire, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aura un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre. Dans notre cas, le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(BaO + MgO) étant toujours inférieur à 1, des unités [AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sont formées dans le réseau vitreux dont la charge est compensée par un ion alcalino-terreux. Cela a également pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse [125].



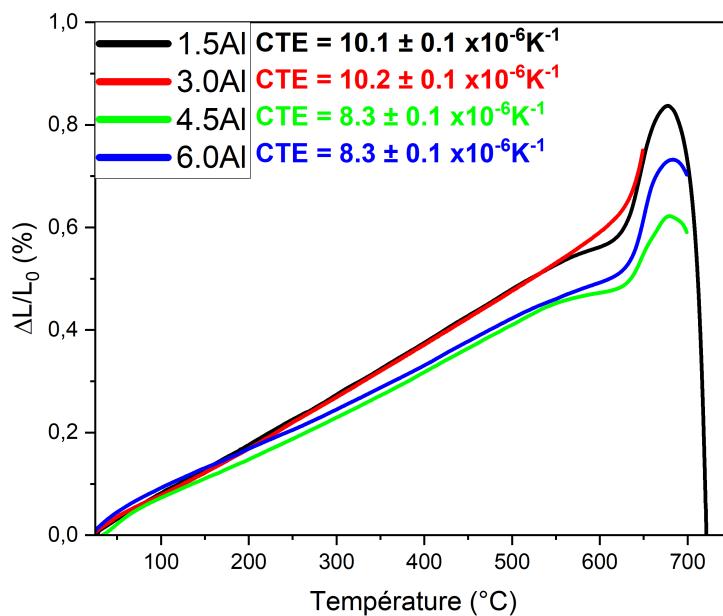
**Figure 4.4:** Courbes ATD des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al.

Les courbes ATD révèlent que les verres vont évoluer aux températures de fonctionnement des EHT. En effet, des signaux exothermiques sont visibles dans la gamme de températures 700 - 850°C ([Figure 4.4](#)).

**Tableau 4.3:** Températures caractéristiques des verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al. Les températures sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Les CET mesurés sont donnés avec  $\pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  d'incertitude.

Verre	$T_g$ (°C) ATD	$T_{gd}$ (°C) DIL	$T_{sd}$ (°C) DIL	$CET_{150-500^\circ\text{C}}$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
1.5Al	620	630	677	10.1
3.0Al	629	633	-	10.2
4.5Al	627	636	681	8.3
6.0Al	631	632	684	8.3

Pour mesurer la valeur du CET<sub>150–500°C</sub>, des échantillons monolithiques de verre sont préparés et analysés par dilatométrie (DIL). Cette mesure permet également de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_{gd}$ ) et la température de ramollissement dilatométrique ( $T_{sd}$ ). Les valeurs de  $T_{gd}$  et  $T_{sd}$  ne varient que très peu entre les différents verres élaborés (Tableau 4.3). Les variations observées sont de l'ordre de l'incertitude de mesure ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Les valeurs de  $T_g$  mesurées par ATD et dilatométrie ne sont pas strictement identiques. Ces différences sont dues aux méthodes de caractérisation : une mesure dilatométrique renseigne sur l'aspect cinétique du phénomène de transition vitreuse, alors qu'une mesure par ATD renseigne sur l'aspect thermodynamique de ce phénomène [117].



**Figure 4.5:** Dilatogrammes des verres élaborés 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al.

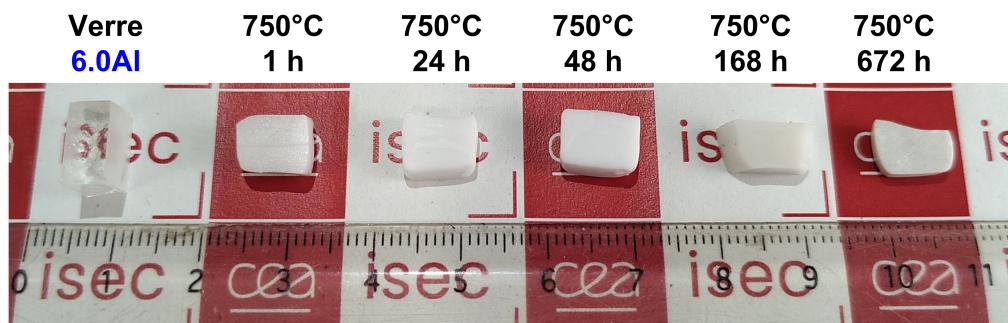
Cependant, la valeur du CET des verres évolue avec la composition. Une diminution du CET avec la réduction du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observée : la valeur de CET du verre de référence avec un rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 17.5 est de  $10.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  alors que celle du verre 6.0Al avec le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.0 est de  $8.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  (Figure 4.5). Il est possible d'estimer le CET d'un verre à l'aide du modèle de Appen [126]. Ce modèle prend en compte la composition des verres mais pas leur structure. On constate qu'il y a un écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées (Tableau 4.4). Néanmoins, la tendance de diminution du CET avec la composition chimique est également prédite par le modèle de Appen. Des modèles plus récents existent mais n'ont pas été utilisés car les compositions chimiques étudiées dans ces travaux de thèse sont en dehors des intervalles de composition d'applicabilité des modèles [127].

**Tableau 4.4:** Valeurs de CET mesurés (DIL) et calculés (modèle de Appen) pour les verres étudiés [128].

Verre	CET mesuré ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	CET calculé (modèle de Appen) ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )
1.5Al	10.1	8.30
3.0Al	10.2	7.70
4.5Al	8.3	7.91
6.0Al	8.3	7.81

## 4.2 Étude de la cristallisation des verres

Les résultats obtenus par ATD montrent que les verres vont cristalliser même si les signaux exothermiques ne sont pas bien définis. Afin de caractériser les changements structuraux subis par les matériaux, des échantillons de poudre de verre sont traités thermiquement à 750°C (température moyenne de fonctionnement des EHT) pendant une durée de 1, 24, 48, 168 et 672 h. Tous les échantillons préparés par traitement thermique sont opaques et de couleur blanche ([Figure 4.6](#)). Chaque échantillon traité thermiquement est divisé en trois morceaux : le premier pour l'analyse structurale par diffraction des rayons-X sur poudre, le deuxième pour l'analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage et enfin, le troisième morceau pour des analyses thermomécaniques (dilatométrie).

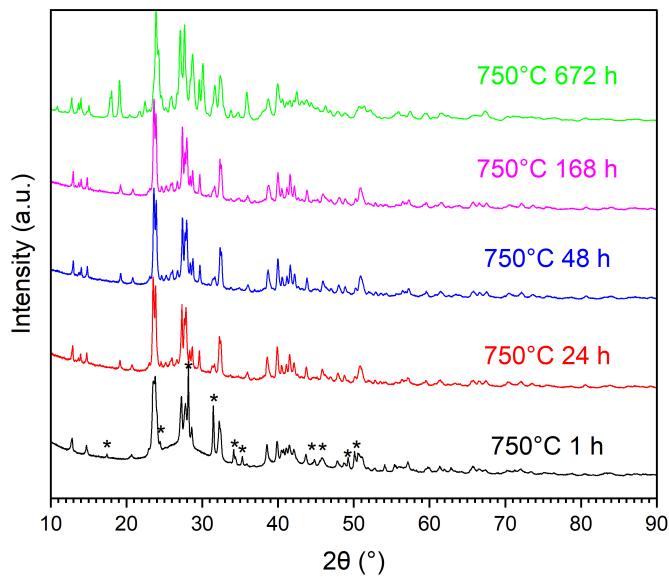
**Figure 4.6:** Photographie des échantillons dilatométriques (verre et vitrocéramiques) dérivés du verre 6.0Al.

Les échantillons de poudre de verre traités thermiquement subissent un frittage en flux visqueux qui peut se révéler incomplet. Ceci mène à des échantillons dans lesquels il reste une porosité résiduelle. La cristallisation est un des paramètres responsables du mauvais frittage des grains de poudre de verre [[61](#), [64](#)].

## 4.2.1 Structure et microstructure des vitrocéramiques

### 4.2.1.1 Vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al

Les diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons vitrocéramiques obtenus après des traitements thermiques de diverses durées de la poudre du verre 1.5Al permettent l'identification de plusieurs phases cristallines (Figure 4.7). Par souci de lisibilité, les raies de diffraction associées aux phases cristallines identifiées ne sont pas reportées sur les diagrammes de diffraction des rayons-X des échantillons. La présence et la quantité des différentes phases cristallines évoluent avec la durée du traitement thermique. Les diffractogrammes conservent un fond continu avec une contribution amorphe (larges halos de diffusion autour de 25 - 30° (2θ) et 40 - 45° (2θ)). Cette identification de phase amorphe est moins évidente à partir de l'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 168 h. Le Tableau 4.5 rassemble les différentes phases cristallines identifiées grâce à la DRX. Dans l'échantillon traité thermiquement pendant 1 h, seule la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) est présente. Pour les échantillons suivants les phases BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) sont aussi identifiées. L'échantillon traité thermiquement pendant 672 h à 750°C est plus complexe : au delà des phases présentes dans les échantillons précédents, les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) sont également identifiées.

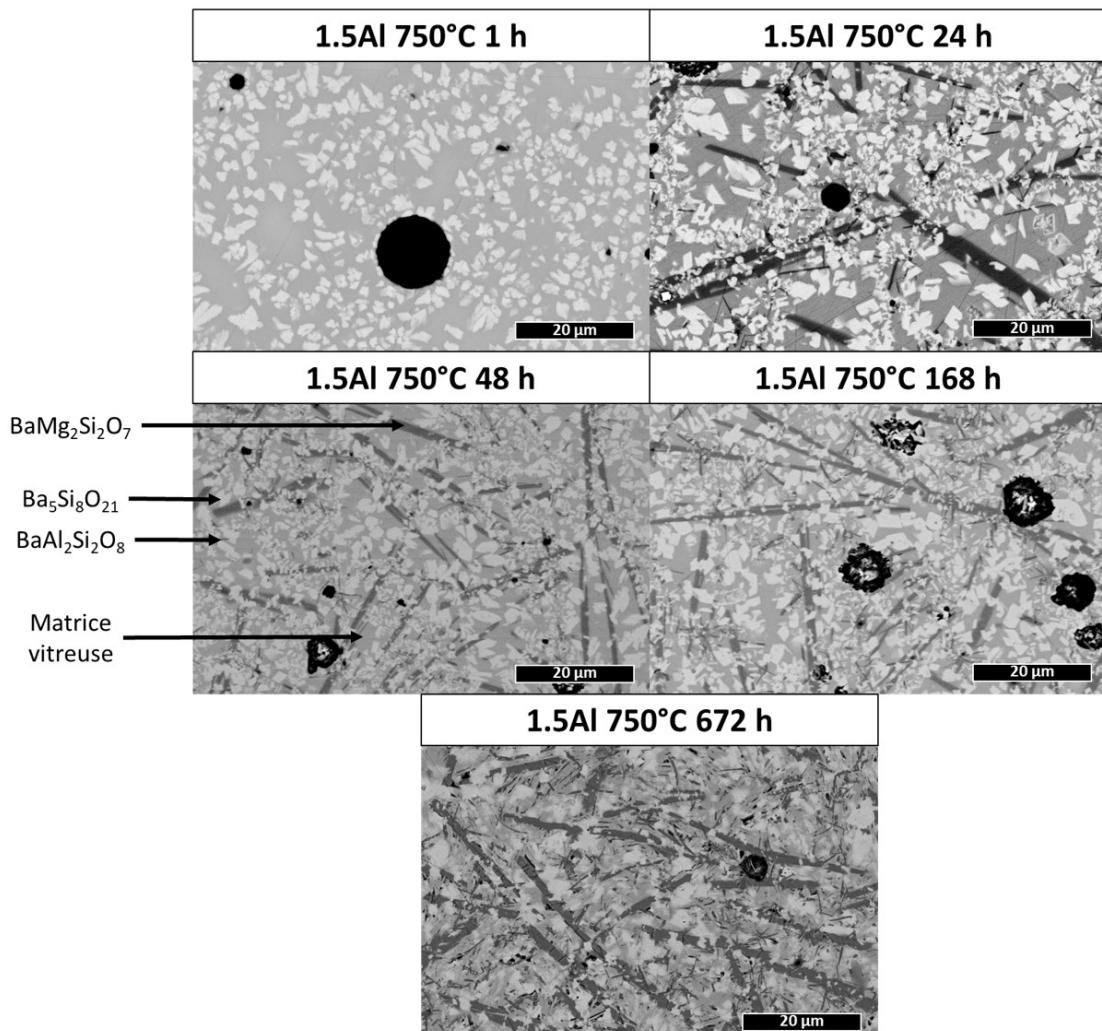


**Figure 4.7:** Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al. \* Raies de diffraction de ZrO<sub>2</sub> monoclinique utilisé comme étalon interne dans la partie 4.2.2.

**Tableau 4.5:** Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 1.5Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h.

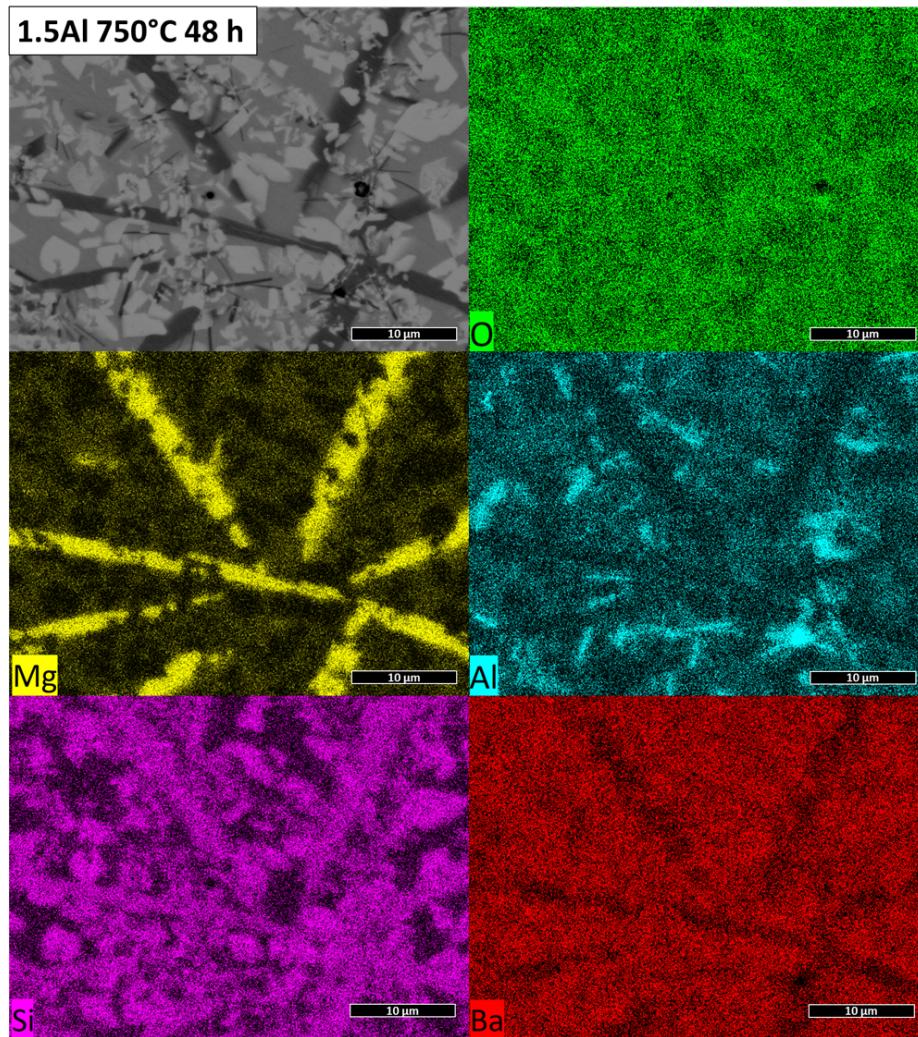
Verre	1.5Al				
	1 h	24 h	48 h	168 h	672 h
Durée de traitement thermique					
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	X	X	X	X	X
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)					X
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)		X	X	X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)		X	X	X	X
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)					X
Phase amorphe	X	X	X	X	X

Les clichés MEB-BSE des vitrocéramiques issues des traitements thermiques du verre 1.5Al montrent que la microstructure des vitrocéramiques évolue peu au cours du temps ([Figure 4.8](#)). En effet, la vitrocéramique ayant subi un traitement thermique de 1 h à 750°C est composée de deux phases : une phase grise et continue dans l'échantillon (probablement la matrice vitreuse résiduelle), une seconde phase blanche (cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>) prenant la forme de polyèdres de surface allant du  $\mu\text{m}^2$  à une dizaine de  $\mu\text{m}^2$ . Sur le cliché de la vitrocéramique traitée thermiquement pendant 24 h, deux nouvelles phases apparaissent et ont des formes allongées. Les deux phases sont gris-foncé, la distinction est possible uniquement par leur taille. En effet, il y a des grandes lattes mesurant entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  de long et entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  de large. Les analyses chimiques (EDS) montrent que ces cristaux sont riches en Mg. Il s'agit de la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> identifiée par DRX. Ensuite, les autres cristaux (petites aiguilles) mesurent entre 3 et 10  $\mu\text{m}$  de long et moins d'un micromètre de large. Les analyses EDS montrent que ces cristaux sont enrichis en Al. Ils correspondent à la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique identifiée par DRX. On remarque également l'apparition d'une phase très riche en Al, qui semble être un point de nucléation/croissance pour les phases enrichies en Al : des pointés de quantification EDS révèlent que ces zones sont essentiellement composées d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette phase n'est pas observée par DRX.



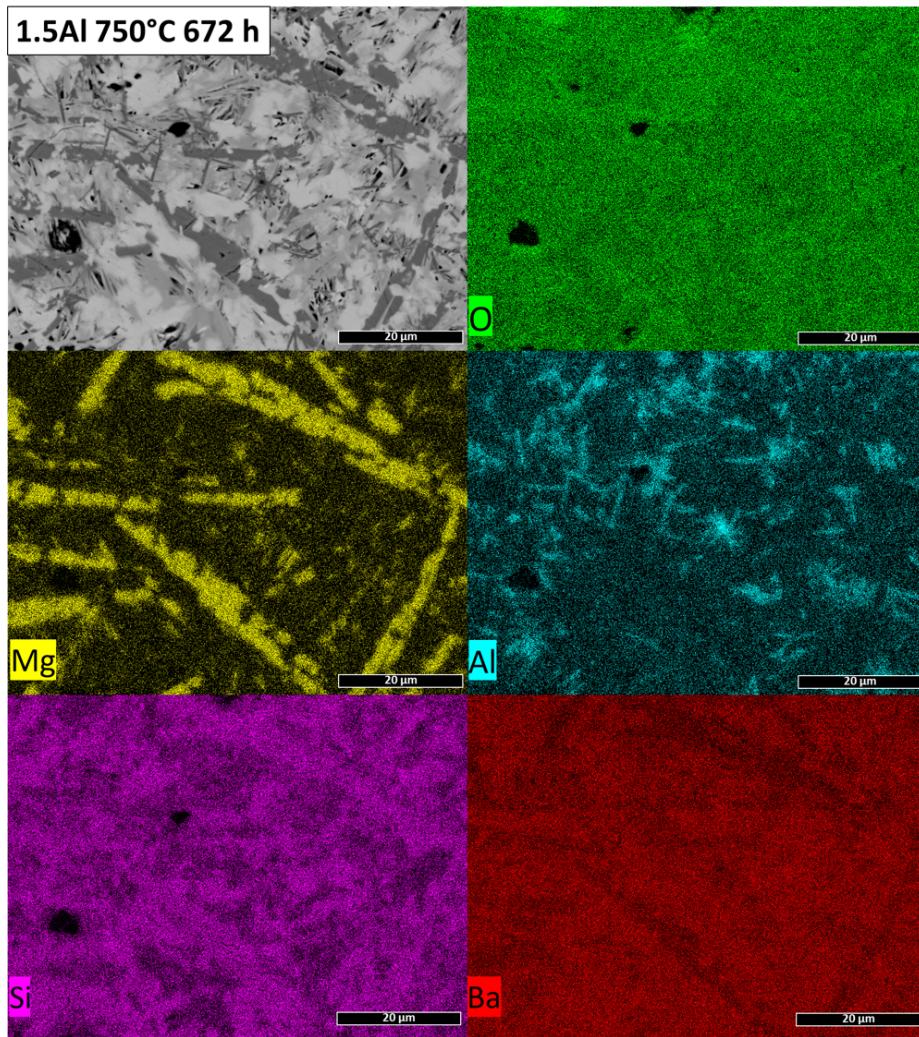
**Figure 4.8:** Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 1.5Al. Échelle = 20 μm.

Les clichés MEB-BSE des échantillons traités thermiquement 48 h et 168 h ressemblent à celui de l'échantillon traité thermiquement 24 h. Quelques différences sont cependant notables : la largeur des lattes enrichies en Mg semble se réduire alors que leur nombre semble s'accroître et, la quantité de matrice vitreuse résiduelle diminue également. La distinction entre les cristaux de BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et les phases enrichies en Al est donc plus complexe. La cartographie élémentaire de l'échantillon traité thermiquement 48 h à 750°C confirme cependant que les deux phases sont encore présentes dans l'échantillon ([Figure 4.9](#)).



**Figure 4.9:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 1.5Al. Échelle = 10 μm.

Enfin, le cliché MEB-BSE de l'échantillon ayant subi le traitement thermique pendant 672 h diffère des précédents. Bien que la microstructure soit similaire (lattes et aiguilles gris-foncé, cristaux polyédriques blancs), les phases cristallines déjà décrites ne semblent plus être entourées de matrice vitreuse résiduelle mais par une nouvelle phase cristalline. La cartographie du bore, du fait de la technique d'analyse, n'est pas concluante. Des analyses par microsonde électronique n'ont pas permis de conclure précisément sur la nature de cette phase. En prenant en compte les phases identifiées par DRX, la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> semble correspondre et, cette identification sera plus tard confirmée par EBSD (voir paragraphe 4.2.2.2).

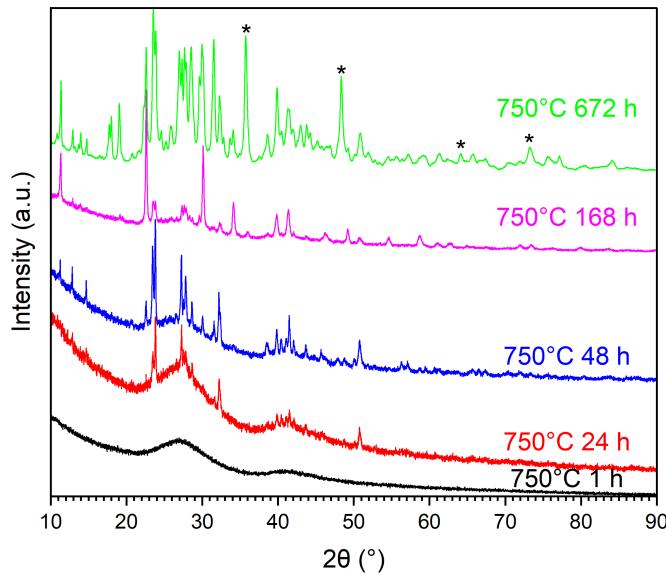


**Figure 4.10:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 1.5Al. Échelle = 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.1.2 Vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al

Les diffractogrammes des échantillons issus du verre 3.0Al diffèrent de ceux du verre 1.5Al. En effet, le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement 1 h à 750°C ne présente aucun pic de diffraction (Figure 4.11). La présence de phase amorphe dans chaque échantillon est repérée grâce aux halos de diffusion dans le fond continu des diffractogrammes. Pour les échantillons traités thermiquement pendant 24 h et 48 h, les deux mêmes phases cristallines sont identifiées : Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925). L'échantillon ayant subi un traitement thermique de 168 h présente quant à lui les raies de diffraction de deux phases supplémentaires : BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167). Enfin, l'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 672 h, outre la pollution au carbure

de tungstène (WC), contient de nombreuses phases ([Tableau 4.6](#)). On retrouve les phases déjà identifiées dans les échantillons précédents, mais également les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114).



**Figure 4.11:** Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al. \* raies de diffraction du carbure de tungstène (WC) issu des bols de broyage.

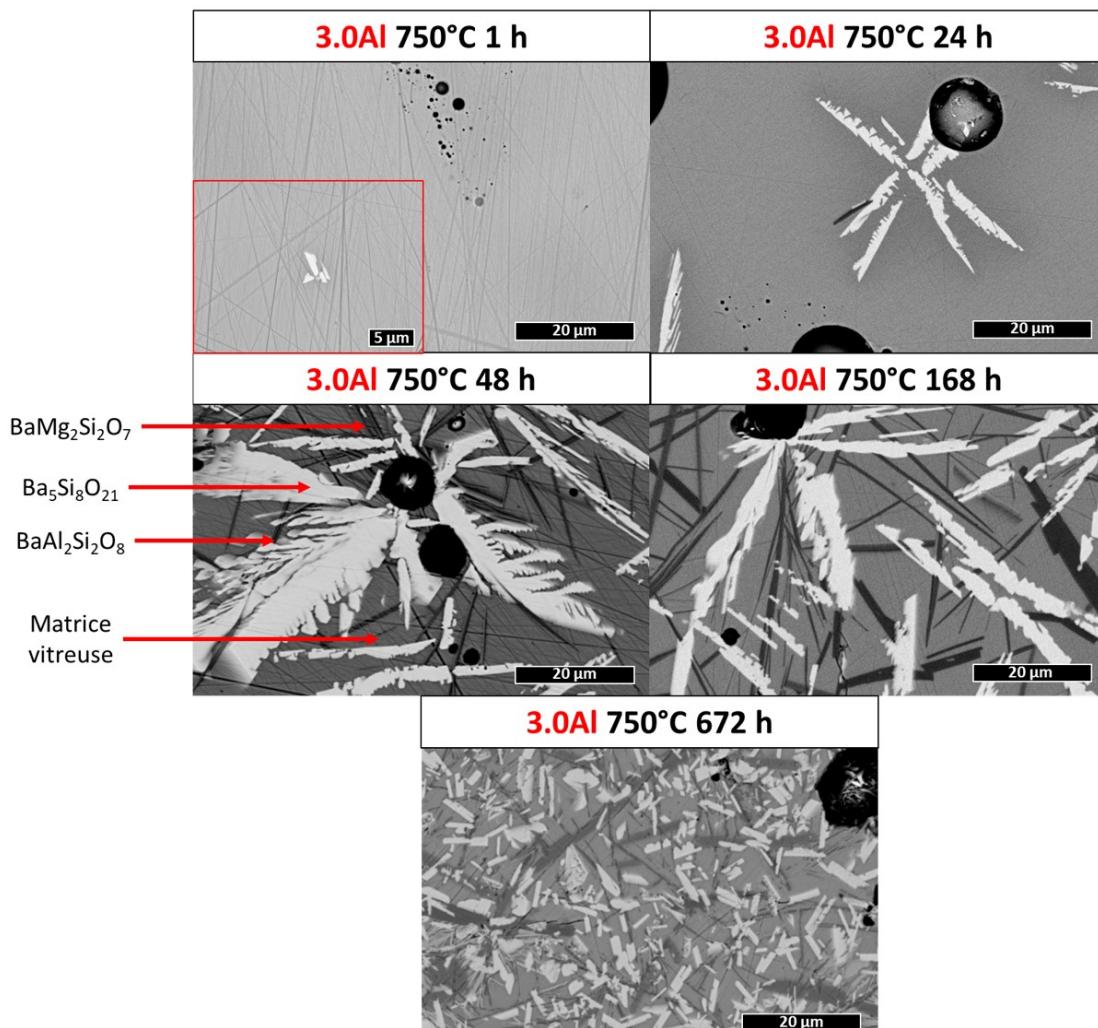
**Tableau 4.6:** Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 3.0Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h.

Verre	3.0Al				
	1 h	24 h	48 h	168 h	672 h
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)		X	X	X	X
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)					X
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)				X	X
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-015-5283)					X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)		X	X	X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)				X	X
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)					X
Phase amorphe	X	X	X	X	X

Le cliché MEB-BSE de l'échantillon traité thermiquement pendant 1 h montre un échantillon tout à fait homogène ([Figure 4.12](#)). Seules des porosités (ronds noirs) et des rayures dues au polissage sont observées. Quelques rares cristaux (probablement Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)) de très petite taille ( $\sim 1 \mu\text{m}^2$ ) sont observés à certains endroits de l'échantillon. Pour l'échantillon traité thermiquement pendant 24 h, le cliché MEB-BSE montre trois phases différentes (hors porosité) :

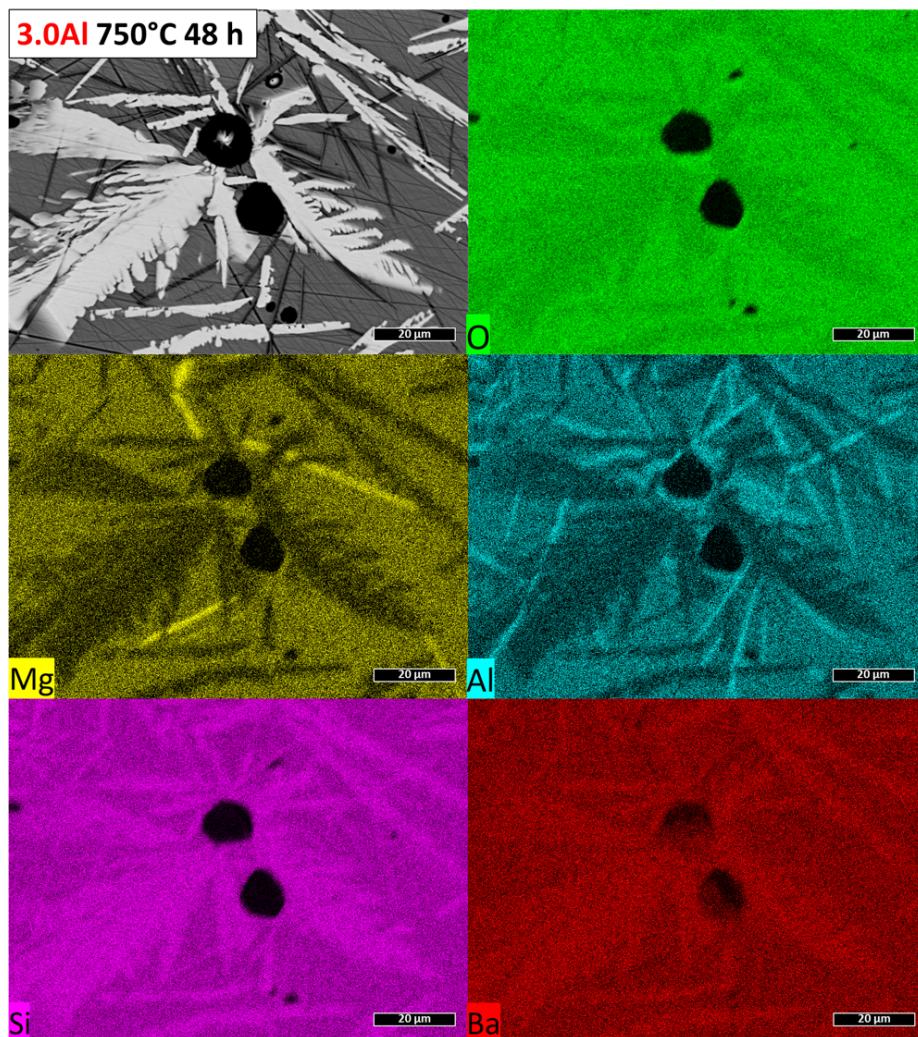
- une phase blanche, ce sont des cristaux dendritiques de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, mesurant environ 20 µm de long par 2 µm de large et formant des amas de quelques dizaines de micromètres de long ;
- une phase gris-foncé en forme de petites aiguilles (cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), mesurant environ 10 µm de long et 1 µm de large, et qui se trouvent toujours proches/attachées aux cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>. Il semble que les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> précipitent à leur surface (nucléation hétérogène) ;
- une phase grise continue dans l'échantillon (matrice vitreuse résiduelle).

L'analyse de la microstructure par MEB-BSE est cohérente avec l'identification de phases réalisée par DRX (Tableau 4.6).



**Figure 4.12:** Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 3.0Al. Échelle = 20 µm.

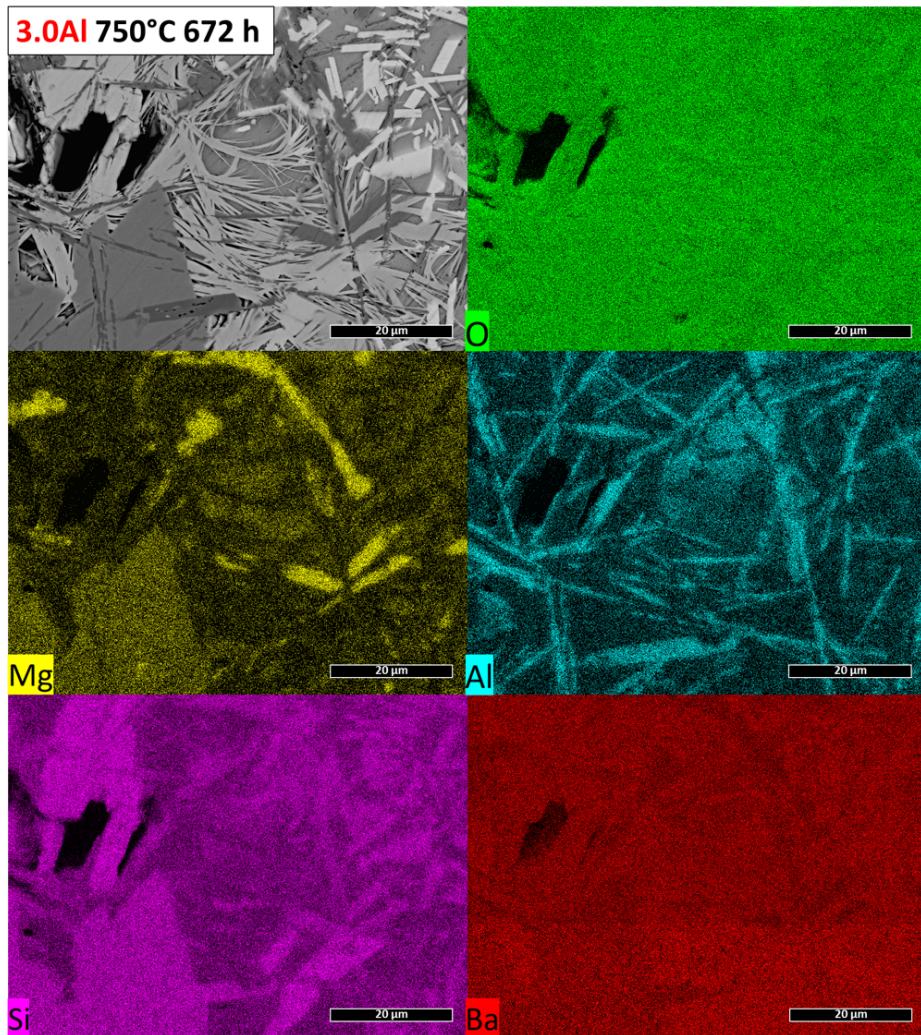
L'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 48 h semble également présenter ces deux phases cristallines et la phase amorphe. Les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> sont, en moyenne, de la même taille que dans l'échantillon traité thermiquement 24 h mais, les analyses MEB permettent de constater des occurrences de quelques cristaux de plus grande taille (Figure 4.12). L'échantillon contient une quantité plus importante de cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (aiguilles gris-foncé). La cartographie MEB-EDS révèle néanmoins la présence d'une phase riche en Mg (Figure 4.13). Cette phase est indiscernable des cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> par seul contraste chimique : elle forme également des aiguilles allongées. La faible quantité de cette phase détectée par MEB justifie qu'elle ne soit pas détectée par DRX, il s'agit probablement de la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Figure 4.13:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 3.0Al. Échelle = 20 μm.

L'échantillon traité thermiquement pendant 168 h présente une microstructure semblable à celle de l'échantillon précédent. La différence entre les cristaux en forme d'aiguille est plus prononcée que dans l'échantillon précédent. D'après les analyses EDS, les aiguilles les plus épaisses (épaisseur supérieure à 1 µm) sont enrichies en Mg et correspondent à la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428) identifiée par DRX ([Figure 4.11](#)). Les aiguilles plus fines (épaisseur inférieure à 1 µm) correspondent aux cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

L'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 672 h révèle une microstructure plus complexe. L'analyse DRX indique en effet la présence de multiples phases cristallines dans l'échantillon ([Figure 4.11](#) et [Tableau 4.6](#)). Le cliché MEB-BSE montre que les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> ne sont plus dendritiques mais polyédriques. La différence entre les cristaux BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est une nouvelle fois difficile à réaliser. La cartographie élémentaire de l'échantillon présente une autre zone de l'échantillon où deux types de cristaux enrichis en Al sont observés : des larges et des fins ([Figure 4.14](#)). Cela supporte l'indexation de deux phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin différent en DRX, l'un monoclinique et l'autre hexagonal. Les cristaux de BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> forment toujours des aiguilles d'épaisseur supérieure à 1 µm. La cartographie élémentaire révèle également de nouveaux cristaux par rapport aux échantillons précédents ([Figure 4.14](#)). Ces cristaux forment de longues structures "filamenteuses". D'après les pointés de quantification par EDS réalisés, cette phase contient environ 58% de BaO, 15% de SiO<sub>2</sub> et 26% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en %massique. Cette analyse supporte l'identification de la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) par diffraction des rayons-X. Enfin, une seconde phase moins enrichie en Mg que les cristaux BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, est révélée par la cartographie élémentaire. Ces cristaux sont traversés par des cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et, d'après les analyses EDS correspondent à la phase cristalline Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-015-5283) identifiée par DRX.

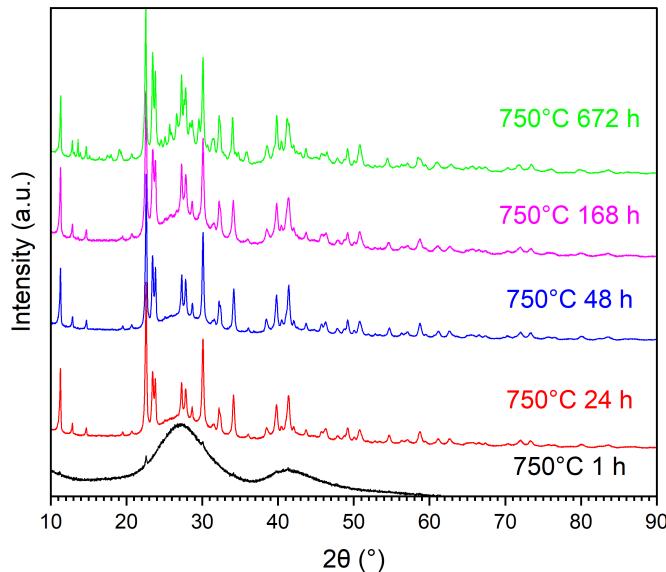


**Figure 4.14:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 3.0Al. Échelle = 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.1.3 Vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al

Le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement pendant 1 h présente majoritairement un caractère amorphe, cependant de légers pics de diffraction correspondant à la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) sont identifiables (Figure 4.15). Il y a peu d'évolution entre les diffractogrammes des échantillons traités thermiquement de 24 h à 168 h. Pour chacun d'entre eux, un fond continu caractéristique d'un échantillon contenant une phase amorphe est présent. Sur ces diffractogrammes, les phases Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181), BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) sont identifiées (Tableau 4.7). Enfin, le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement 672 h contient, une nouvelle fois, un grand nombre de pics de diffraction. Les phases identifiées dans les échantillons précédents y

sont toujours présentes. S'ajoutent à l'identification, les phases Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807).

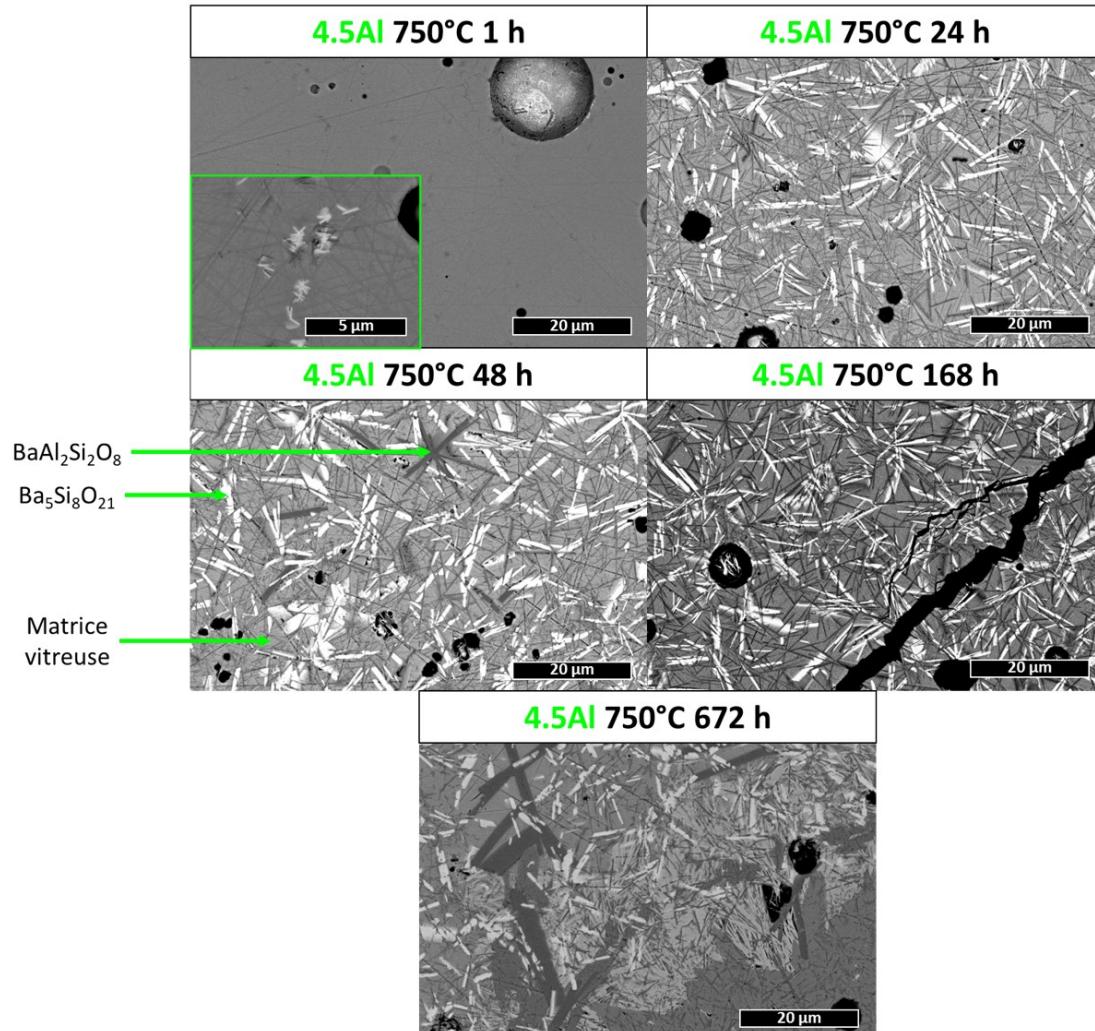


**Figure 4.15:** Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al

**Tableau 4.7:** Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 4.5Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h.

Verre	4.5Al				
	1 h	24 h	48 h	168 h	672 h
Durée de traitement thermique					
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)		X	X	X	X
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)					X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	X	X	X	X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)		X	X	X	X
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)					X
Phase amorphe	X	X	X	X	X

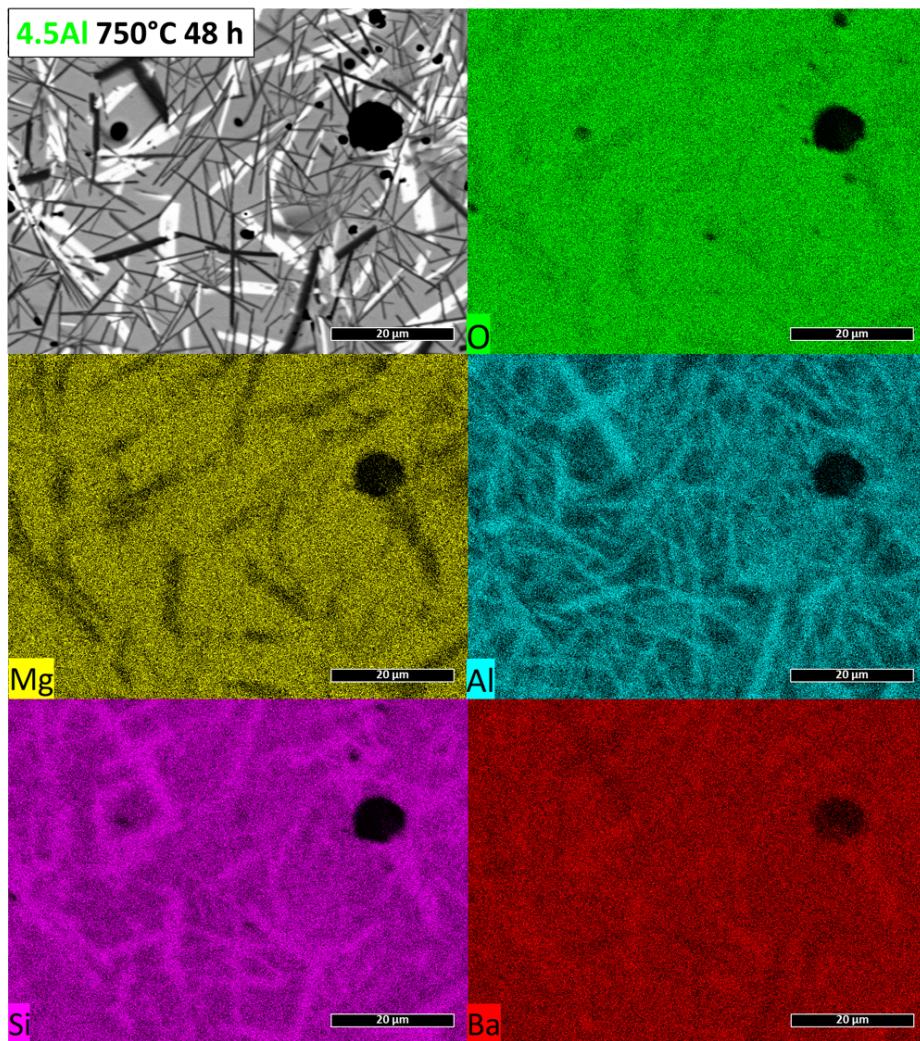
Les clichés MEB-EDS de ces échantillons vitrocéramiques montrent des microstructures similaires aux vitrocéramiques issues du verre 3.0Al ([Figure 4.16](#)). Pour l'échantillon traité thermiquement pendant 1 h à 750 °C, il est difficile de distinguer les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> détectés par DRX. Toutefois, de minuscules cristaux de couleur gris-foncé et en forme d'aiguilles sont dissimilés dans l'échantillon. Il y a également des petits amas de cristaux blancs sur le cliché MEB-BSE, mais leur taille ne permet pas de les caractériser précisément.



**Figure 4.16:** Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 4.5Al. Échelle = 20 μm.

L’analyse par DRX a permis d’identifier les mêmes phases cristallines dans les échantillons traités thermiquement de 24 h à 168 h, et leurs clichés MEB-BSE sont semblables (Figure 4.16). La description des clichés MEB-BSE des échantillons traités thermiquement pendant 24 et 168 h est identique à celle de l’échantillon traité thermiquement pendant 48 h. La cartographie élémentaire d’une zone différente de l’échantillon traité thermiquement pendant 48 h met en évidence 4 phases distinctes, dont une phase englobante (Figure 4.17). Les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (zones enrichies en Al sur la cartographie élémentaire) se retrouvent sous deux tailles différentes. Comme dans la série de vitrocéramiques précédente, les deux tailles correspondent aux deux polymorphes de cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (hexagonal et monoclinique) identifiés en DRX (Tableau 4.7). La phase blanche sur les clichés MEB-BSE correspond aux cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> : la cartographie élémentaire montre que ces zones sont enrichies en Ba et ne contiennent pas de Mg. Enfin, le reste de l’échantillon contient tous

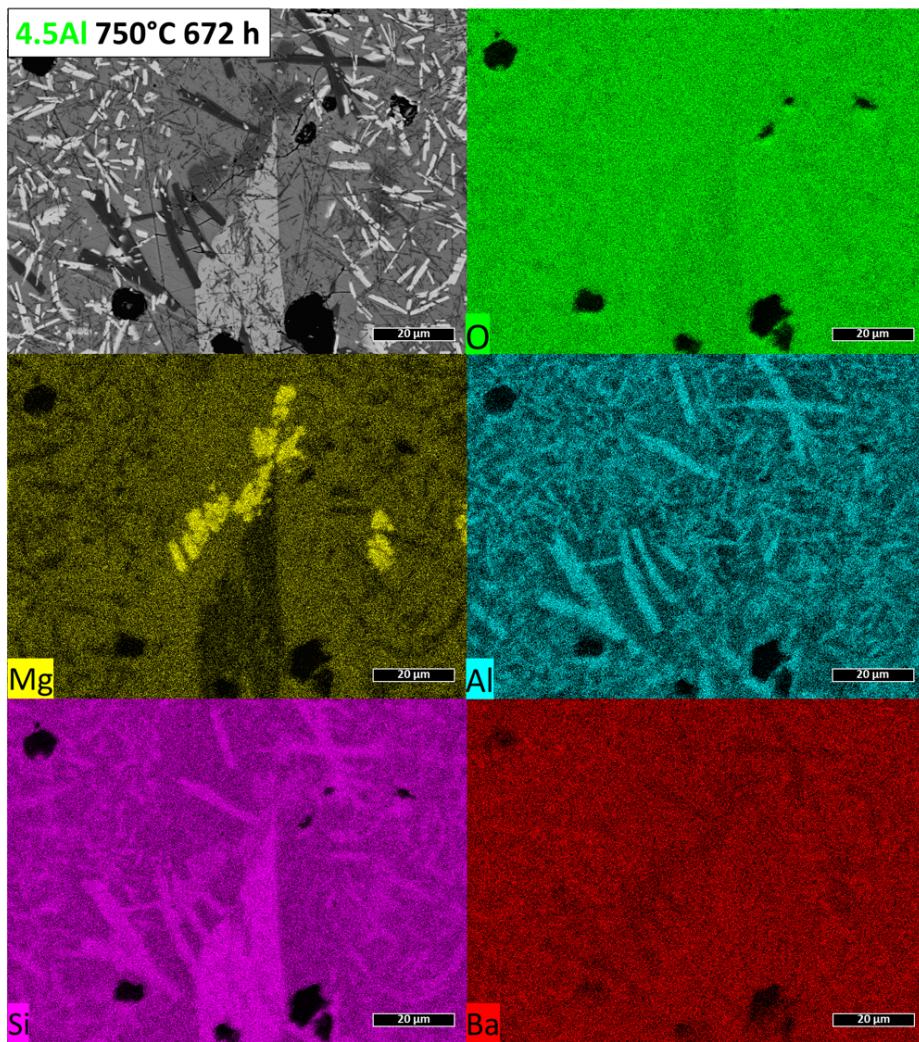
les éléments du verre et correspond à la matrice vitreuse résiduelle détectée en DRX (Figure 4.15).



**Figure 4.17:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 4.5Al. Échelle = 20 μm.

L'échantillon ayant subi un traitement thermique de 672 h à 750°C est également bien plus complexe (Figure 4.16). Comme dans l'échantillon du verre 3.0Al traité thermiquement 672 h, les phases Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> et Ba<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub> sont identifiées par leurs formes respectivement, en longs cristaux filamenteux enchevêtrés et en grands cristaux dans lesquels s'insèrent de fins cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Il s'agit de la première occurrence de la phase Ba<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub> dans la série de vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al. La cartographie élémentaire d'une zone de cet échantillon révèle la présence de cristaux déjà identifiés dans les autres échantillons : cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pour les zones enrichies en Al, cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> pour les zones blanches en MEB-BSE (Figure 4.18). Une phase enrichie en Mg est également visible sur la cartographie élémentaire : des analyses EDS ont montré

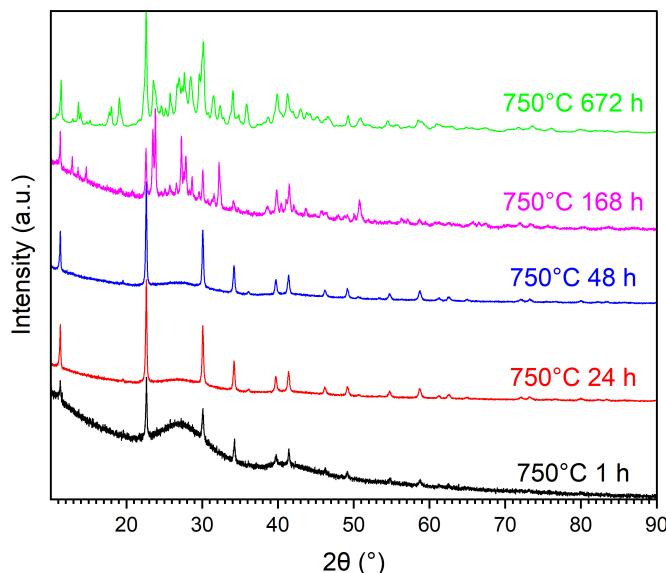
que sa composition correspond à la phase cristalline BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, identifiée dans les échantillons dérivés des verres 1.5Al et 3.0Al. Cette phase n'a pas été identifiée par DRX, cela est certainement dû à sa faible quantité dans l'échantillon. On remarque la présence d'une phase enrichie en Si, gris-clair sur l'image MEB-BSE (Figure 4.18) : cette phase est attribuée à la phase cristalline BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'après une quantification MEB-EDS. Différentes stœchiométries de silicates de baryum contiennent des proportions massiques d'oxydes très proches ; leur différenciation par DRX n'est pas non-plus aisée car leur raies de diffraction principales sont proches aux alentours des 24° (2θ) [7]. La présence d'un mélange est toutefois probable.



**Figure 4.18:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 4.5Al. Échelle = 20 μm.

#### 4.2.1.4 Vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al

Les diffractogrammes des échantillons vitrocéramiques issus des traitements thermiques du verre 6.0Al sont très similaires jusqu'à 48 h (Figure 4.19). En effet, il sont composés d'un fond continu amorphe très prononcé et des pics de diffraction de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925). Le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement 48 h présente également les pics de diffraction de la phase cristalline BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) (Tableau 4.8). Cependant, cette phase est présente seulement en très faible quantité compte tenu de la faible intensité des pics de diffraction qui lui sont associés. L'échantillon vitrocéramique traité thermiquement 168 h à 750°C contient deux phases cristallines supplémentaires : Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428). Le fond continu de ce diffractogramme présente toujours un halo de diffusion caractéristique d'une phase amorphe dans l'échantillon. Enfin, le diffractogramme de l'échantillon ayant subi 672 h de traitement thermique présente de nombreux pics de diffraction. On peut identifier les phases déjà présentes à plus court temps de traitement thermique, mais aussi les phases Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807).



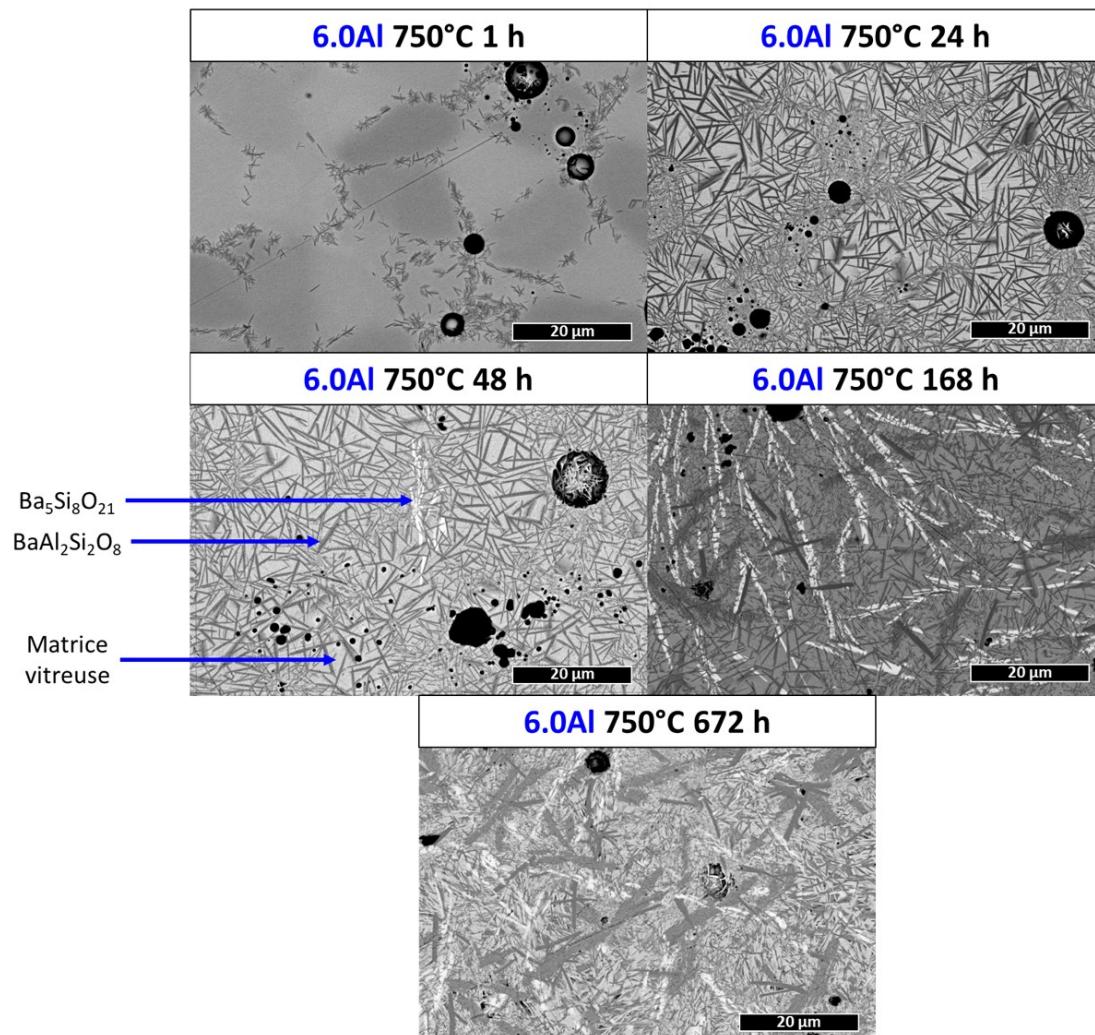
**Figure 4.19:** Diagrammes de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al

**Tableau 4.8:** Phases cristallines identifiées par DRX dans les échantillons du verre 6.0Al traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h.

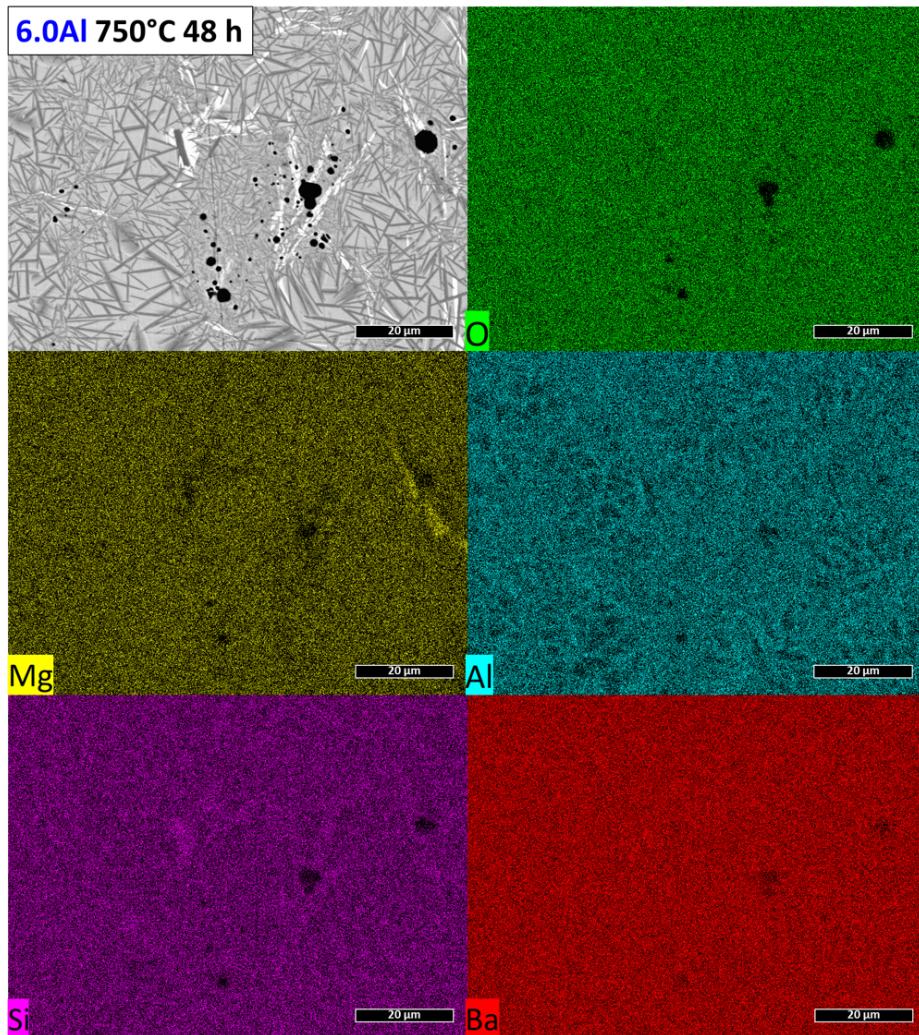
Verre	6.0Al				
	1 h	24 h	48 h	168 h	672 h
Durée de traitement thermique				X	X
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)					
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)					X
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)				X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	X	X	X	X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)			X	X	X
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)					X
Phase amorphe	X	X	X	X	X

Les clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques issus des traitements thermiques à 750°C du verre 6.0Al montrent des microstructures se distinguant de celles des autres vitrocéramiques ([Figure 4.20](#)). En effet, l'échantillon ayant subi le traitement thermique pendant 1 h semble globalement amorphe. L'ensemble de l'échantillon est parcouru par un réseau de petits cristaux en forme d'aiguille ( $\sim 2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ). Ces cristaux délimitent des zones totalement homogènes d'environ 20  $\mu\text{m}$  de long. Il semble que ces zones soient les grains de verre initiaux qui ont fritté et, aux interfaces desquels des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) ont cristallisé. Cette observation met ainsi en évidence un phénomène de cristallisation préférentielle de surface. Les grains ont des contrastes chimiques différents : des analyses quantitatives par microsonde électronique (EPMA) révèlent que les différences de compositions sont inférieures à 2%molaires pour chaque oxyde détecté.

Les clichés MEB-BSE de l'échantillon traité thermiquement pendant 24 h montre deux phases différentes : une phase grise englobante (probablement la matrice vitreuse résiduelle) et des cristaux en aiguilles enchevêtrés. Ils mesurent de 2 à 15  $\mu\text{m}$  de long, pour une épaisseur ne dépassant pas le micron (sauf pour de rares exceptions). D'après l'identification effectuée par DRX, il s'agit de cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925). Pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 48 h, on retrouve approximativement la même microstructure. En plus, des phases déjà décrites, la présence d'autres phases dont une enrichie en Mg (probablement BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et l'autre enrichie en Si (probablement Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>) est révélée par la cartographie élémentaire ([Figure 4.21](#)). Ces phases ne sont pas détectées par DRX car leurs quantité dans l'échantillon est trop faible. La phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) est détectée par DRX, mais il n'est pas possible de la différencier de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) car les cristaux enrichis en Al semblent tous de taille équivalente.

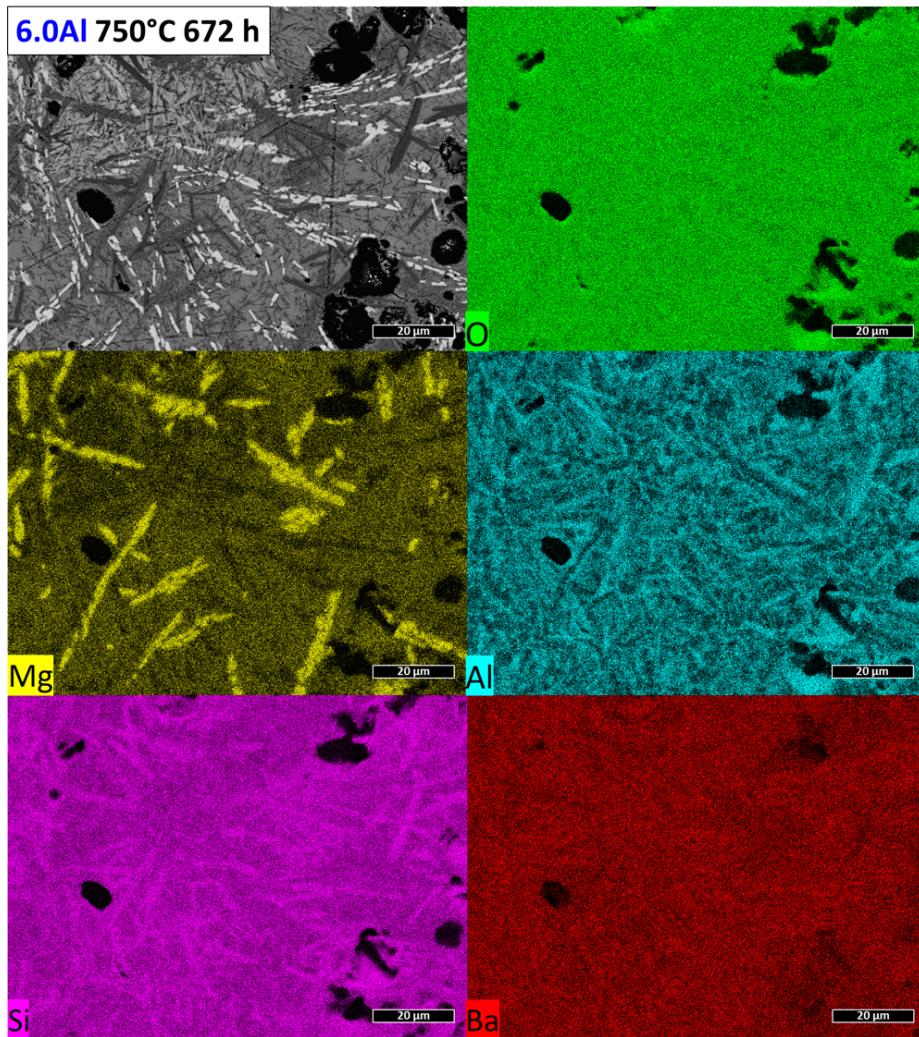


**Figure 4.20:** Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 6.0Al. Échelle = 20 μm.



**Figure 4.21:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 6.0Al. Échelle = 20 µm.

L'échantillon traité thermiquement pendant 168 h est composé de multiples phases cristallines (Figure 4.20). La diffraction des rayons-X a permis d'identifier quatre phases cristallines, et semble aussi montrer la présence d'une phase amorphe (Figure 4.19). Toutes ces phases sont également identifiées avec le cliché MEB-BSE. Les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> correspondent aux cristaux blancs de 10 à 20 µm de long. Les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (hexagonal et monoclinique) correspondent aux aiguilles sombres enchevêtrées dans tout l'échantillon. Il y a également des phases sombres et moins nombreuses, qui n'ont pas la forme d'aiguilles mais de cristaux allongés : ceux-là sont enrichis en Mg et des pointés de quantification MEB-EDS et EPMA révèlent une stoechiométrie qui correspond à la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428) identifiée par DRX (Tableau 4.8). Enfin, entre tous ces cristaux, on distingue la phase vitreuse résiduelle de l'échantillon.



**Figure 4.22:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 6.0Al. Échelle = 20  $\mu\text{m}$ .

L'échantillon ayant subi le traitement thermique de 672 h est également beaucoup plus complexe que les précédents. La microstructure est composée de multiples phases toutes enchevêtrées les unes dans les autres et ce, à différents niveaux (Figure 4.20). L'analyse de la cartographie élémentaire de cet échantillon révèle, à minima, la présence de 4 phases distinctes (Figure 4.22). Elle révèle la présence d'une phase enrichie en Mg faisant (en moyenne) quelques dizaines de micromètres de long et quelques micromètres de largeur. Ces cristaux peuvent correspondre à la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428) identifiée par DRX. La cartographie Al montre la présence de nombreux cristaux enrichis en Al et dont les tailles sont très variées. Ces cristaux correspondent aux cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) identifiés par DRX. Enfin, en couplant la cartographie élémentaire aux analyses MEB-EDS et EPMA, les phases Ba<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>x+2y</sub> et la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) (identifiée par DRX) sont identifiées.

Cependant, il est difficile d'affirmer qu'une phase amorphe est présente dans l'échantillon.

#### 4.2.1.5 Bilan des phases cristallines identifiées

L'étude de la cristallisation dans les verres contenant différents rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre que de petites variations de compositions peuvent grandement influencer la microstructure des vitrocéramiques résultantes. Toutefois, on retrouve globalement toujours les mêmes phases cristallines dans les échantillons ([Tableau 4.9](#)).

**Tableau 4.9:** Bilan des phases cristallines identifiées dans les échantillons vitrocéramiques. (X) phase observée par MEB mais pas par DRX.

Verre	1.5Al	3.0Al	4.5Al	6.0Al
Phase cristalline	Durée du traitement thermique (h)			
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	1 / 24 / 48 / 168	(1) / 24 / 48 / 168 / 672	(1) / 24 / 48 / 168 / 672	(48) / 168 / 672
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)	672	672	672	672
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	24 / 48 / 168 / 672	(48) / 168 / 672	(672)	(48) / 168 / 672
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-015-5283)	-	672	-	-
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	-	24 / 48 / 168 / 672	1 / 24 / 48 / 168 / 672	1 / 24 / 48 / 168 / 672
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	24 / 48 / 168 / 672	168 / 672	24 / 48 / 168 / 672	48 / 168 / 672
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)	672	672	672	672
Phase amorphe	1 / 24 / 48 / 168 / 672	1 / 24 / 48 / 168 / 672	1 / 24 / 48 / 168 / 672	1 / 24 / 48 / 168 / 672

Tout d'abord, l'étude de la cristallisation a permis de mettre en évidence la précipitation d'une phase cristalline nouvelle par rapport aux échantillons dérivés du verre 1.5Al (verre de référence) : Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-015-5283) dans l'échantillon de verre 3.0Al ayant subi 672 h de traitement thermique. Pour ce qui est des autres phases cristallines identifiées, il s'agit de phases typiquement identifiées dans des travaux étudiant la cristallisation dans des verres de compositions similaires [91, 96, 129, 130].

Cette étude a également permis de mettre en évidence que la séquence de cristallisation (ordre d'apparition des cristaux) diffère d'un système vitreux à l'autre. Le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuant, les phases cristallines contenant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentes plus tôt (en temps) dans les vitrocéramiques préparées. Pour les verres 1.5Al et 3.0Al, ce sont les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> qui apparaissent en premier. Pour le verre 4.5Al, il est difficile de déterminer quels cristaux apparaissent en premier

entre les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> ou ceux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, cependant ces derniers semblent plus nombreux dans l'échantillon traité thermiquement pendant 1 h ([Figure 4.15](#)). Pour le verre 6.0Al, il s'agit des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal.

En plus des changements dans la séquence de cristallisation des verres, la cinétique de cristallisation semble également affectée. Les vitrocéramiques ayant subi 1 h de traitement thermique à 750°C ne montrent pas les mêmes quantités de cristaux sur les clichés MEB-BSE. Il semble que la diminution du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ralentisse la cristallisation dans les verres 3.0Al et 4.5Al par rapport au verre de référence. Le cas du verre 6.0Al est différent car c'est la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique qui cristallise la première et non la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>. L'augmentation de la proportion en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des systèmes vitreux proches a été rapportée comme retardatrice de cristallisation [[125](#)]. Pour un rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(BaO + MgO) inférieur à 1 et un taux d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inférieur à 5%molaires, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intègre le réseau vitreux et le renforce en créant des unités [AlO<sub>4</sub>]<sup>-1</sup> qui viennent compenser des charges positives apportées par les modificateurs de réseau (BaO par exemple). Cette addition d'unités structurales renforce le réseau vitreux et augmente la valeur de la T<sub>g</sub> [[129](#)]. Ainsi, la tendance à la cristallisation dans ces systèmes est réduite (augmentation de la valeur de l'énergie d'activation de la cristallisation, E<sub>a</sub>) [[91](#)]. Dans notre étude, la réduction de la teneur en BaO vient compléter ce phénomène : une teneur réduite en BaO aura tendance à augmenter la T<sub>g</sub> et donc, réduire l'énergie d'activation de la cristallisation [[131](#)]. Ceci étant, à plus forte teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, celui-ci pourrait intégrer la structure du verre en tant que modificateur de réseau sous la forme d'ion Al<sup>3+</sup> et ainsi avoir l'effet inverse [[125, 129](#)]. C'est ce qui semble être observé pour le verre 6.0Al dans lequel des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal sont observés après 1 h de traitement thermique à 750°C. Des études structurales par RMN de <sup>27</sup>Al dans les verres permettraient de valider ce lien structure-propriétés [[132](#)].

Pour des verres utilisés comme joints d'étanchéité dans les électrolyseurs haute température, le ralentissement de la cristallisation dans les premiers instants du traitement thermique peut être intéressant. En effet, une faible cristallisation durant les étapes de mise en forme du joint est bénéfique car la porosité résiduelle dans une vitrocéramique peut être issue d'un frittage en flux visqueux incomplet entre les grains de poudre de verre [[61, 64](#)]. Des études complémentaires, à différentes températures et pour de multiples durées, permettraient de caractériser l'évolution des microstructures (porosité et cristallisation).

La morphologie des cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) est différente d'un système vitreux à l'autre : ces cristaux sont polyédriques dans les vitrocéramiques issues du verre 1.5Al

mais dendritiques dans les vitrocéramiques dérivées des autres systèmes vitreux. La diminution du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble augmenter la viscosité des verres (augmentation de la T<sub>g</sub>). Alors, pour le même traitement thermique, la diffusion atomique dans les verres dérivés du verre de référence sera plus faible. Ainsi à cette température, une croissance cristalline dendritique y est favorisée [53]. Pour les traitements thermiques de 672 h, les cristaux de silicate de baryum sont généralement polyédriques : cette évolution est marquée pour les échantillons vitrocéramiques dérivés des verres 3.0Al et 4.5Al, mais ne semble pas se produire dans ceux dérivés du verre 6.0Al. Cette phase évolue également en stoechiométrie au cours du traitement thermique : l'apparition de différentes phases Ba<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>x+2y</sub> est décrite par les différentes analyses MEB-EDS. Cependant, leur suivi par diffraction des rayons-X n'est pas évident : leurs structures cristallines étant similaires, il est difficile de les différencier par DRX [133, 134].

Enfin, la détection de la phase cristalline BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique est critique : en effet, cette phase cristalline peut être délétère pour un matériau vitrocéramique utilisé comme joint d'étanchéité pour EHT. Le CET<sub>20–1000°C</sub> de cette phase est environ égal à  $2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  [3, 88, 89]. Celui-ci est très faible par rapport à l'application visée, pour laquelle une gamme de CET de l'ordre de  $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$  est nécessaire. De plus la transformation partielle de la phase cristalline BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonale ( $CET_{20-1000°C} \approx 8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) vers la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique a été rapportée dans de précédentes études [91, 92]. Le suivi quantitatif des cristaux est donc nécessaire pour s'assurer d'une stabilité de la valeur du CET au cours du fonctionnement à haute température.

#### 4.2.2 Analyses quantitatives des vitrocéramiques

Afin de suivre quantitativement l'évolution des échantillons avec la durée du traitement thermique, il est nécessaire de quantifier les phases (cristallines et amorphes) identifiées dans les échantillons. De ce fait, la transformation de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal vers la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique pourra être évaluée. La méthode de quantification par analyse d'images n'est pas adéquate pour les échantillons obtenus. En effet, la taille des cristaux des différentes phases cristallines présentes dans les échantillons ne permet pas en même temps de réaliser une image représentative de l'échantillon et, d'avoir une résolution suffisamment élevée pour distinguer les différentes phases cristallines. De plus, la taille de certaines phases cristallines est inférieure à résolution surfacique de la poire d'interaction du faisceau d'électrons du MEB ( $\sim 1 \mu\text{m}^2$ ). Enfin, le contraste entre certaines phases cristallines est trop faible pour les différencier par seuillage de niveaux de gris (différentes stoechiométries Ba<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>x+2y</sub> ou polymorphes de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> par exemple).

Afin de remédier à ces limitations matérielles, la méthode d'analyse quantitative par diffraction

des rayons-X et plus particulièrement, la méthode de Rietveld a été choisie. Pour les échantillons traités thermiquement pendant 672 h, la microstructure apparaît trop complexe pour une quantification par la méthode de Rietveld. Une quantification surfacique par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) est utilisée.

#### 4.2.2.1 Analyses quantitatives par la méthode de Rietveld

Pour effectuer une analyse quantitative par la méthode de Rietveld d'un échantillon vitrocéramique (contenant donc une ou plusieurs phases amorphes), il est nécessaire d'y introduire un étalon interne. Sa fonction est d'établir un facteur multiplicateur qui, appliqué aux résultats de l'affinement, permet d'obtenir les proportions massiques réelles de chaque phase cristalline dans l'échantillon. La différence entre la somme des fractions massiques des phases cristallines (étalon interne exclu) et 100, est la proportion massique de phases(s) amorphe(s) dans l'échantillon. Cet étalon interne doit être choisi selon différents critères (voir [Chapitre 3](#)). Les phases cristallines présentes dans les échantillons ont toutes des coefficients d'absorption linéaire ("LAC" pour *Linear Absorption Coefficient*) aux rayons-X différents ([Tableau 4.10](#)). Ce coefficient est calculé à partir du coefficient d'absorption massique aux rayons-X et de la masse volumique de la phase cristalline [\[112\]](#).

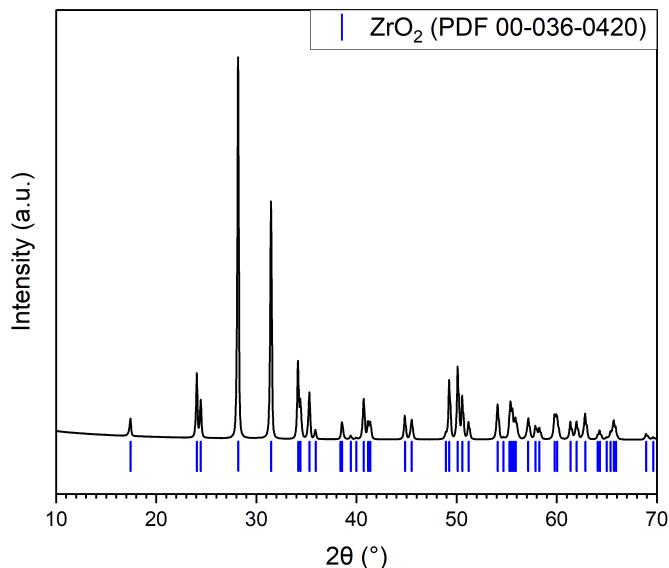
Afin de quantifier au mieux les phases, il faut que le LAC de l'étalon interne soit proche de ceux des phases à quantifier. Il est possible d'appliquer des modèles correctifs (micro-absorption de Brindley par exemple) pour minimiser l'impact de ces différences de LAC sur la quantification [\[112\]](#). Cette seconde option n'a pas été retenue car elle nécessite un contrôle de la taille des particules des différentes phases cristallines quantifiées, ce qui n'est pas réalisable dans notre cas.

Le choix de l'étalon interne s'est donc porté sur une phase cristalline dont le LAC est proche du LAC moyen des échantillons [\[135\]](#). Les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807), Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-015-5283) et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) ne sont pas prises en compte dans le calcul du LAC moyen des échantillons vitrocéramiques car ces phases sont détectées par DRX seulement dans les échantillons ayant subi 672 h de traitement thermique. De plus, pour prendre en compte l'échantillon complet, le LAC de la matrice vitreuse résiduelle devrait être mesuré ou calculé pour chaque échantillon. Le fait de ne pas le prendre en compte est une source d'incertitude sur les résultats des analyses. Le choix de l'étalon interne s'est donc porté sur ZrO<sub>2</sub> monoclinique (PDF 00-036-0420).

**Tableau 4.10:** Coefficients d'absorption linéaire (LAC) aux rayons-X des phases cristallines identifiées.

Phase	LAC (cm <sup>-1</sup> )
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	747.6
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	538.9
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	459.0
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	468.3
LAC moyen	553.5
ZrO <sub>2</sub> (PDF 00-036-0420)	619.4

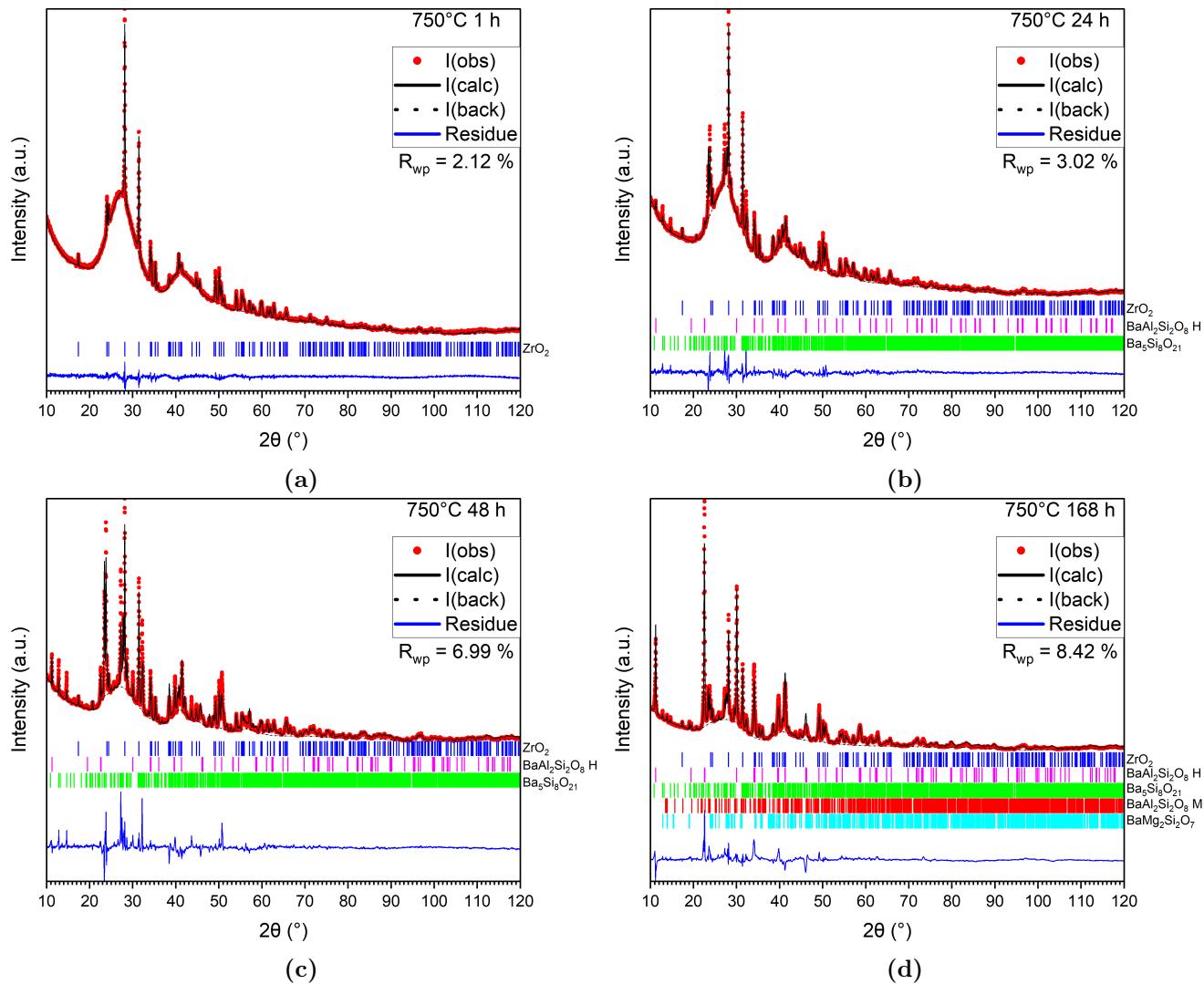
La qualité de ZrO<sub>2</sub> (*Rectapur, 99.7%*) est vérifiée par DRX (Figure 4.23). L'absence de pics de diffraction autres que ZrO<sub>2</sub> monoclinique témoigne de sa pureté. Le témoin est introduit à hauteur de 5% massiques dans chaque échantillon analysé. Chaque échantillon représente entre 0.5 g et 2.0 g de matière (soient entre 25 et 100 mg de ZrO<sub>2</sub>). Chaque mélange est alors homogénéisé en utilisant un mortier en agate avant d'être chargé sur les porte-échantillons de DRX.

**Figure 4.23:** Diagramme de diffraction des rayons-X de ZrO<sub>2</sub> utilisé comme étalon interne.

Dans un souci de lisibilité, tous les diagrammes de diffraction des rayons-X affinés des échantillons, ainsi que les facteurs d'accord de ces affinements sont rapportés en annexe A.3. Pour exemple, les diagrammes de diffraction des rayons-X affinés des vitrocéramiques issues du verre 3.0Al sont présentés en Figure 4.24.

L'analyse quantitative des phases cristallines et amorphes par la méthode de Rietveld n'est pas exempte d'incertitudes. De multiples sources d'erreurs existent et peuvent grandement affecter les résultats obtenus. Certaines erreurs sont directement dues à l'opérateur (regard critique sur

les données/affinements effectués, préparation d'échantillon), d'autres sont dues à l'acquisition des données (géométrie utilisée dans le diffractomètre, appareillage) et certaines sont inhérentes aux matériaux étudiés (micro-absorption différentielle, orientation préférentielle) [112, 136, 137]. Les facteurs d'accord, définis en annexe ?? donnent une idée de la bonne "superposition" des diffractogrammes observé et calculé, mais ne sont pas forcément la preuve d'un bon affinement [138]. L'inspection visuelle des affinements est également de grande importance car des aberrations peuvent apparaître mais ne pas être traduites dans les données brutes. Ainsi, l'utilisation de la méthode de Rietveld nécessite de bonnes connaissances en cristallographie pour une bonne utilisation des programmes d'affinement. Les résultats obtenus par cette méthode apparaissent très sensibles au problème de la micro-absorption différentielle dont la non-correction introduit des erreurs à caractère systématique. La précision des résultats est difficile à évaluer compte tenu des sources potentielles d'erreur et de la difficulté de les corriger [112]. Les résultats des analyses quantitatives sont donc indiqués sans incertitudes.



**Figure 4.24:** Diagrammes de diffraction des rayons-X affinés des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al après un traitement thermique à 750°C durant (a) 1 h, (b) 24 h, (c) 48 h et (d) 168 h.

Les résultats de l'analyse quantitative issue des affinements sont reportés dans le [Tableau 4.11](#). Tout d'abord, ils montrent que les échantillons conservent, même après 168 h à 750°C, une nature majoritairement amorphe. Par exemple, l'échantillon de verre 3.0Al traité thermiquement 168 h à 750°C est constitué de 81.9% massiques de phase amorphe. Le rapport " $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal} + \text{Monoclinique}} \times 100$ " témoigne de l'évolution de la quantité de phase monoclinique par rapport à la quantité totale de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Chapitre 4 – Étude de verres dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

**Tableau 4.11:** Fractions massiques des phases cristallines et amorphe déterminées après affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld pour les échantillons vitrocéramiques préparés par traitement thermique à 750°C.

Verre 1.5Al					
Phases cristallines (%massique)					
Durée du traitement thermique à 750°C	1 h	24 h	48 h	168 h	
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	16.8	15.1	26.7	22.9	
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	3.9	6.3	5.5	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	-	-	-	-	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	0.4	2.1	3.5	
Phase amorphe	83.2	80.6	64.9	68.0	
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	-	100	100	100	
Verre 3.0Al					
Phases cristallines (%massique)					
Durée du traitement thermique à 750°C	1 h	24 h	48 h	168 h	
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	-	4.1	7.2	3.5	
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	-	-	2.0	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	-	0.2	0.7	11.5	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	-	-	1.2	
Phase amorphe	100	95.6	92.1	81.9	
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	-	-	-	9.3	
Verre 4.5Al					
Phases cristallines (%massique)					
Durée du traitement thermique à 750°C	1 h	24 h	48 h	168 h	
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	-	6.5	6.2	6.4	
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	-	-	-	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	0.2	8.6	6.7	6.9	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	0.9	0.9	0.8	
Phase amorphe	99.8	83.9	86.2	85.9	
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	-	9.4	12.4	10.0	
Verre 6.0Al					
Phases cristallines (%massique)					
Durée du traitement thermique à 750°C	1 h	24 h	48 h	168 h	
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	-	-	-	14.7	
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	-	-	1.0	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	4.3	18.6	17.2	5.0	
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	-	1.1	4.0	
Phase amorphe	95.7	81.4	81.7	75.3	
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	-	-	6.0	44.3	

Pour les traitements thermiques de 1 h à 750°C, les verres dérivés du verre de référence contiennent

moins de cristaux que celui-ci. L'échantillon dérivé du verre 1.5Al contient 16.8%massiques de cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181). Les échantillons dérivés des verres 3.0Al et 4.5Al contiennent moins de 1%massiques de cristaux, et environ 4%massiques dans le cas de l'échantillon dérivé du verre 6.0Al. Ces analyses quantitatives viennent conforter les observations qualitatives effectuées grâce aux clichés MEB-BSE (voir paragraphe 4.2.1.5) : la diminution du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impacte la structure du verre (tendance à augmenter la T<sub>g</sub>) et réduit la tendance à la cristallisation [91, 125, 129, 131].

Les échantillons dérivés du verre 1.5Al ne contiennent pas de cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925). Ceci fait que la totalité des cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sont de la phase monoclinique. Ainsi, le rapport  $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100$  est toujours égal à 100 pour ces échantillons. La proportion de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) ne dépasse pas les 3.5%massiques et n'évolue que de 1.4%massique entre les échantillons traités thermiquement pendant 48 et 168 h. De manière générale, les proportions des différentes phases cristallines sont stables entre ces deux échantillons, ce qui fait que la proportion de phase amorphe l'est aussi (autour des 66%massiques).

Pour les échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 3.0Al, la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) est absente avant 168 h de traitement thermique, où sa proportion est de 1.2%massique. La phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) est présente à partir de 24 h de traitement thermique (0.2%massique), cette proportion augmente dans l'échantillon à 48 h (0.7%massique). Elle atteint 11.5%massiques dans l'échantillon ayant subi 168 h de traitement thermique : c'est environ 16 fois plus que dans l'échantillon à 48 h. Il semble que les fractions cristallines maximales ne soient pas encore atteintes dans cet échantillon étant donné l'augmentation des proportions des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (monoclinique et hexagonal) et l'apparition de nouvelles phases cristallines entre 48 et 168 h. La proportion de phase amorphe est supérieure à 80%massiques dans l'échantillon ayant subi un traitement thermique de 168 h.

Pour les échantillons vitrocéramiques issus du verre 4.5Al, la quantité totale de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> semble stable autour des 8%massiques après 168 h de traitement thermique. La proportion de phase monoclinique semble également se stabiliser autour de 1%massique. Les vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al semblent atteindre un maximum de cristallisation rapidement à 750°C car les proportions de phases (cristallines et amorphe) n'évoluent que très peu entre les traitements thermiques de 48 et 168 h.

Quant aux échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 6.0Al, la quantité totale de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est maximale suite au traitement thermique de 24 h à 750°C (18.6%massiques). Pour cet échantillon, aucune phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique n'est détectée. C'est seulement à partir de 48 h de traitement thermique qu'elle est détectée à hauteur de 1.1%massique. Pour cet échantillon à 48 h, la proportion totale des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est proche de celle présente dans l'échantillon précédent (environ 18%massiques). L'échantillon ayant subi le traitement thermique de 168 h présente quant à lui un profil très différent : outre la cristallisation de deux nouvelles phases cristallines (Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)), la quantité totale de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> diminue environ de moitié (9.0%massiques au total). La proportion de phase monoclinique est en forte hausse (44% du total) par rapport à l'échantillon ayant subi 48 h de traitement thermique (6% du total). Pour les échantillons issus du traitement thermique du verre 6.0Al, les proportions de phases évoluent encore entre 48 h et 168 h de traitement thermique.

Les analyses quantitatives mettent en évidence une augmentation de la quantité totale de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) avec le temps de traitement thermique, sauf pour les échantillons dérivés du verre 4.5Al. Bien que la quantité totale de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ne suivent pas clairement l'augmentation du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la séquence de cristallisation est bel et bien affectée. Dans les échantillons issus du traitement thermique des verres 1.5Al et 3.0Al, ce sont les cristaux de Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> qui apparaissent les premiers et en plus grande quantité. Dans les échantillons vitrocéramiques dérivés des verres 4.5Al et 6.0Al ce sont les cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal.

La quantification des phases cristallines dans les échantillons traités thermiquement 672 h à 750°C est d'intérêt car certains échantillons évoluent toujours entre 48 et 168 h de traitement thermique. Elle permettra de constater, ou non, la stabilité des matériaux étudiés après de longs traitements thermiques à 750°C.

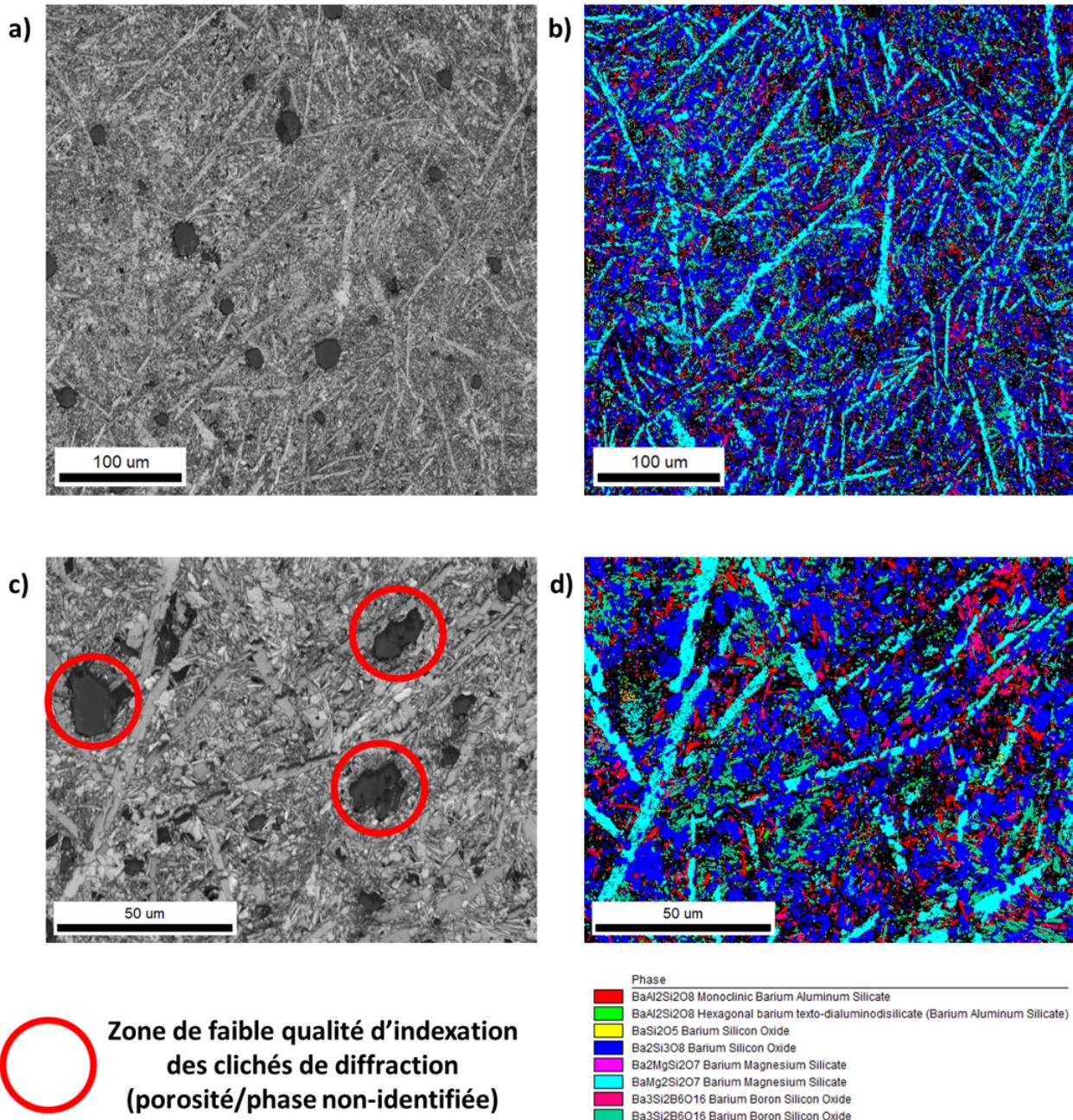
#### 4.2.2.2 Analyses quantitatives par EBSD

La quantification des phases cristallines par EBSD permet deux choses :

- vérifier l'identification des phases cristallines effectuée par DRX ;
- réaliser une quantification surfacique de ces phases cristallines.

L'inconvénient de cette technique, pour les échantillons vitrocéramiques étudiés, tient à l'impossibilité de différencier la phase vitreuse et les porosités dans les échantillons. En effet, les clichés de diffraction non-indexés à cause d'une mauvaise qualité ou simplement de leur absence (phase amorphe) sont comptabilisés de la même façon. Une quantification approfondie de la porosité des échantillons

permettrait de soustraire cette contribution aux clichés non-indexés et ainsi de limiter l'incertitude sur les quantifications. Dans la mesure du possible, des zones comprenant le minimum de porosité ont été choisies pour les analyses. Enfin, une surface de 1 mm<sup>2</sup> ne semble pas complètement représentative des échantillons, des quantifications représentatives demandent de très grandes surfaces d'analyse. Une surface de 400×400 µm<sup>2</sup> représente un gros volume de données (65 Go par cartographie) et un long temps d'indexation (une dizaine d'heures) sur des ordinateurs spécifiquement dédiés. Cette surface de 400×400 µm<sup>2</sup> est donc le compromis choisi pour analyser les échantillons.



**Figure 4.25:** Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de  $672 \text{ h à } 750^\circ\text{C}$  du verre 1.5Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.2 \mu\text{m}$ , échelle =  $100 \mu\text{m}$ ), b) cartographie ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.2 \mu\text{m}$ , échelle =  $100 \mu\text{m}$ ), c) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $110 \times 140 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.1 \mu\text{m}$ , échelle =  $50 \mu\text{m}$ ) et d) cartographie ( $110 \times 140 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.1 \mu\text{m}$ , échelle =  $50 \mu\text{m}$ ).

Deux cartographies de l'échantillon de verre 1.5Al traité thermiquement  $672 \text{ h à } 750^\circ\text{C}$  sont présentées en **Figure 4.25**. Ces cartographies permettent de mieux distinguer la microstructure de

l'échantillon par rapport aux clichés MEB-BSE ([Figure 4.8](#)). Les cristaux de BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont de très grande taille (longueur supérieure à 100 µm) par rapport aux autres cristaux (moins de 10 µm). L'analyse des proportions surfaciques de cet échantillon montre qu'environ 41% surfaciques de celui-ci ne sont pas indexés ([Tableau 4.12](#)). Les cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique représentent 5.0% surfaciques de l'échantillon. Ceux de la phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal ne représentent que 0.3% surfacique de la surface. Cette valeur est très faible et pourrait signifier une absence de ces cristaux : une valeur en dessous de 1% surfacique n'est pas significative. C'est également le cas pour la phase Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> détectée à hauteur de 0.7% surfacique. Les phases BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> représentent respectivement, 13.6% surfaciques et 11.6% surfaciques de l'échantillon.

**Tableau 4.12:** Quantifications surfaciques des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 1.5Al. M = monoclinique, H = hexagonal.

Verre 1.5Al traité thermiquement 672 h à 750°C				
Surface d'analyse (µm × µm)	400 × 400	110 × 140	Moyenne	Écart-type standard
Phase	Quantification (% surfacique)			
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	4.5	5.5	<b>5.0</b>	0.7
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	0.3	0.3	<b>0.3</b>	0.0
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	28.0	27.6	<b>27.8</b>	0.3
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.6	0.7	<b>0.7</b>	0.1
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14.6	12.5	<b>13.6</b>	1.5
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	10.7	12.5	<b>11.6</b>	1.3
Non-indexée	41.3	40.9	<b>41.1</b>	0.3
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	93.8	94.8	<b>94.3</b>	0.8

Par rapport aux échantillons ayant subi des traitements thermiques de plus courte durée, la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) est absente. Cependant, on y retrouve la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) (27.8% surfaciques). C'est également le cas pour les cartographies suivantes. Lors de l'exploitation des données, nous nous sommes rendu compte de l'absence de cette phase dans les phases cristallines de la base de données utilisée. Ce point sera corrigé en réitérant l'indexation des clichés de diffraction de toutes les cartographies. Ce travail est toujours en cours. Cependant, il se peut également que cette phase ne se trouve pas dans les échantillons. En effet, les phases Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) ont des paramètres cristallographiques proches ([Tableau 4.13](#)). Les cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> ont pu évoluer et changer de stœchiométrie au cours du traitement thermique de longue durée.

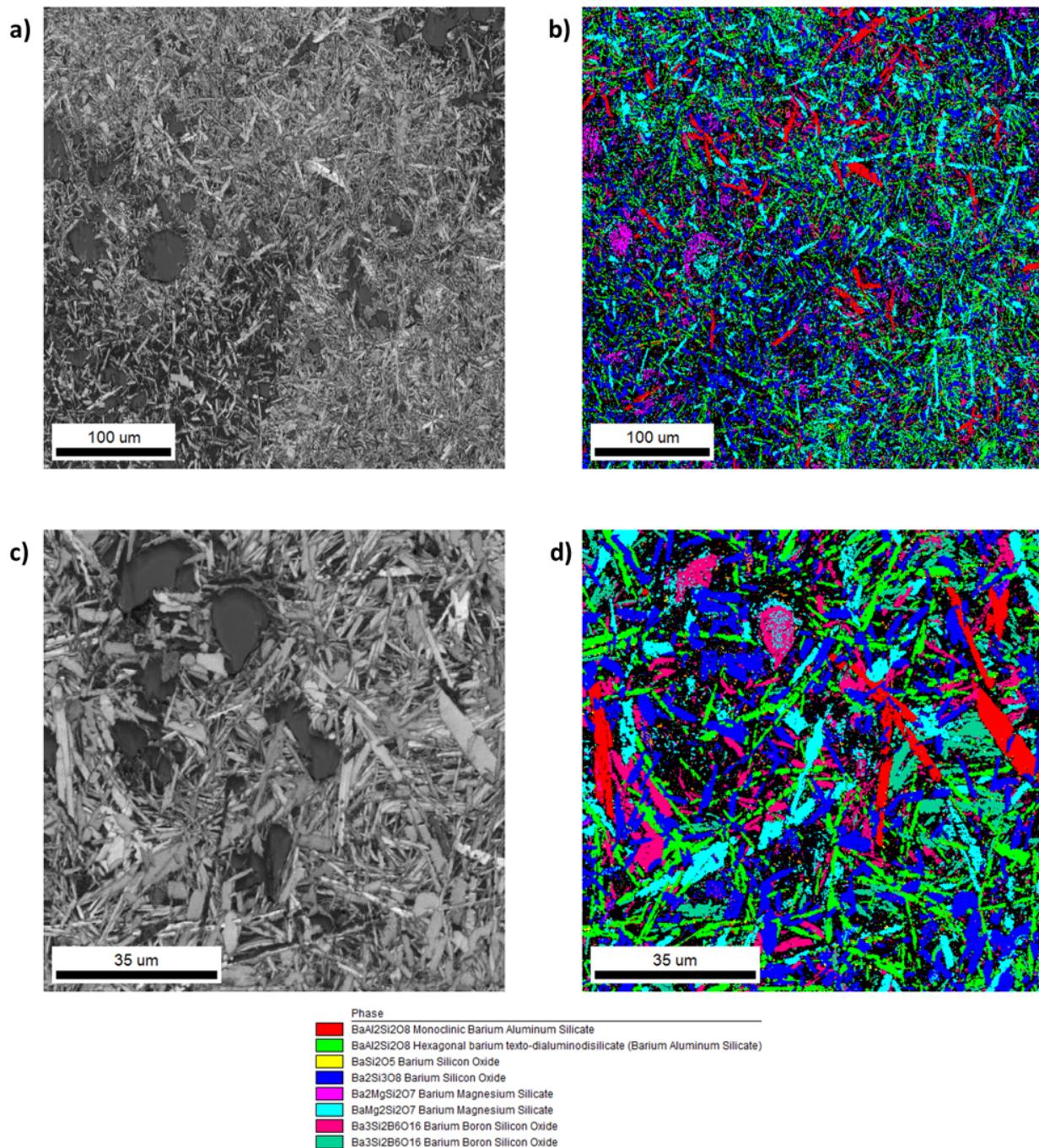
**Tableau 4.13:** Paramètres cristallographiques des phases Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807).

Phase	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c (15)	P 2 <sub>1</sub> /c (14)
a (Å)	32.66(7)	12.47(7)
b (Å)	4.70(0)	4.68(5)
c (Å)	13.87(2)	13.94(4)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00
$\beta$ (°)	98.22(0)	93.54(0)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00
Référence	[133]	[134]

Les zones noires (faible qualité d'indexation des clichés de diffraction) sur la Figure 4.25c semblent correspondre à des pores à la surface de l'échantillon. Cependant, certains clichés (pixels) sont tout de même attribués à une phase cristalline (code couleur) sur la Figure 4.25d. Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons :

- soit il s'agit effectivement d'un pore en surface et, les indexations effectuées correspondent aux cristaux détectés dans le pore *i.e.*, sur un plan différent de la surface analysée ;
- soit il s'agit d'une phase cristalline non-indexée, mais dont la structure cristalline est proche de celles qui lui ont été attribuées.

Une analyse manuelle des clichés de diffraction obtenus dans ces zones est nécessaire pour éclaircir ce point.

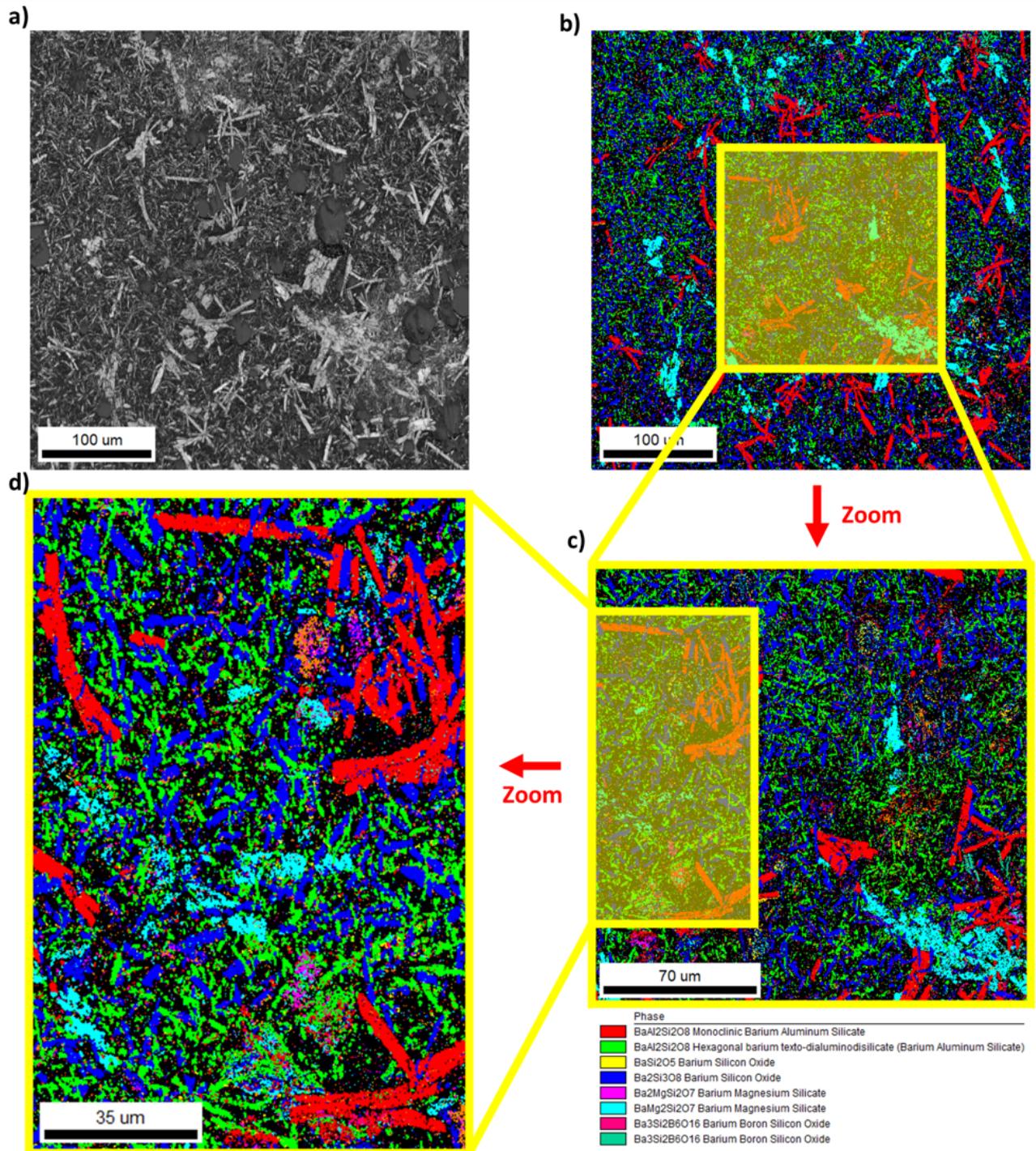


Deux cartographies de l'échantillon du verre 3.0Al traité thermiquement à 750°C pendant 672 h

permettent de voir qu'une majorité de la surface analysée est indexée par une phase cristalline ([Figure 4.26](#)). D'après l'analyse surfacique, en moyenne sur les deux cartographies réalisées, 44.8% surfaciques de l'échantillon ne sont pas indexés ([Tableau 4.14](#)). Les différences de quantification entre les deux tailles de cartographie sont faibles. La plus grosse différence rapportée est pour la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (5.1% surfaciques, ce qui représente 60% d'augmentation relative). Les résultats montrent que les cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (monoclinique et hexagonal) représentent environ 16% surfaciques de l'échantillon, et environ 3.6% surfaciques des cristaux sont de la phase monoclinique. Le reste de la surface indexée est partagé entre les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (17.9% surfaciques), BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (9.4% surfaciques) et Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1.3% surfacique). Cependant, cette dernière phase voit sa proportion multipliée par 7 entre la cartographie de 100×100 μm<sup>2</sup> (0.3% surfacique) et de 400×400 μm<sup>2</sup> (2.2% surfaciques).

**Tableau 4.14:** Quantifications surfaciques des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 3.0Al. BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = monoclinique, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> H = hexagonal.

Verre 3.0Al traité thermiquement 672 h à 750°C				
Surface d'analyse (μm×μm)	400×400	100×100	<b>Moyenne</b>	Écart-type standard
Phase	Quantification (%surfacique)			
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	3.0	4.1	<b>3.6</b>	0.8
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	11.4	13.4	<b>12.4</b>	1.4
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	17.0	18.7	<b>17.9</b>	1.2
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.2	0.3	<b>1.3</b>	1.3
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.4	9.3	<b>9.4</b>	0.1
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	8.6	13.7	<b>11.2</b>	3.6
Non-indexée	48.8	40.8	<b>44.8</b>	5.7
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	20.8	23.4	<b>22.1</b>	1.8



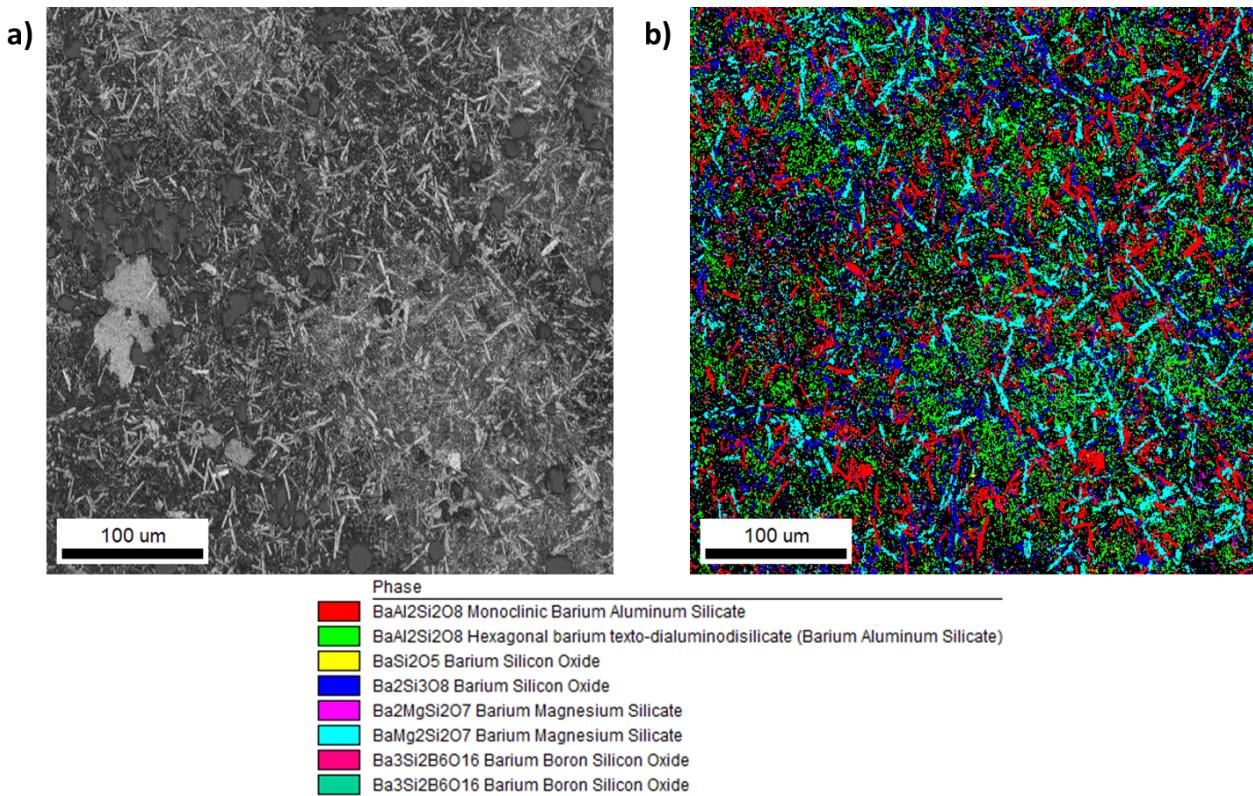
**Figure 4.27:** Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 4.5Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.2 \mu\text{m}$ , échelle =  $100 \mu\text{m}$ ), b) cartographie  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.2 \mu\text{m}$ , échelle =  $100 \mu\text{m}$ , c) cartographie  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.1 \mu\text{m}$ , échelle =  $70 \mu\text{m}$  et d) cartographie  $100 \times 150 \mu\text{m}^2$ , pas de  $0.1 \mu\text{m}$ , échelle =  $35 \mu\text{m}$ .

Trois cartographies réalisées à différents grossissements sur le même échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 4.5Al sont présentées en Figure 4.27. L’analyse des cartographies confirme la présence des phases cristallines déjà identifiées par DRX. L’analyse quantitative montre également qu’en moyenne sur les trois cartographies EBSD, 55.7% surfaciques de l’échantillon ne sont pas indexés (Tableau 4.15). Outre cette surface non-indexée, on remarque que la quantification des phases cristallines varie en fonction de la taille de la cartographie. Cet effet est particulièrement marqué pour la quantification des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal. Entre les cartographies de 400×400 µm<sup>2</sup> et de 100×150 µm<sup>2</sup>, le %surfacique de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique augmente d’environ 40% relatifs et cette augmentation est d’environ 86% relatifs pour la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal.

Les résultats montrent que les cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (monoclinique et hexagonal) représentent environ 20% surfaciques de l’échantillon, et environ 40% de ces cristaux sont de la phase monoclinique. La phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est présente à hauteur de 16.3% surfaciques et la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à hauteur de 4.7% surfaciques. Pour les phases Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, les variations de proportions observées aux différents grossissements font qu’en moyenne, ces phases représentent environ 1% surfacique chacune.

**Tableau 4.15:** Quantifications surfaciques des phases dans l’échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 4.5Al. M = monoclinique, H = hexagonal.

Verre 4.5Al traité thermiquement 672 h à 750°C					
Surface d’analyse (µm × µm)	400×400	200×200	100×150	Moyenne	Écart-type standard
Phase	Quantification (%surfacique)				
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	7.6	7.4	10.6	<b>8.5</b>	1.8
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	9.4	11.8	17.5	<b>12.9</b>	4.2
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	16.1	14.8	18.1	<b>16.3</b>	1.7
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.6	0.8	1.2	<b>0.9</b>	0.3
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.0	4.6	4.6	<b>4.7</b>	0.2
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	1.4	0.9	0.6	<b>1.0</b>	0.4
Non-indexée	59.9	59.7	47.4	<b>55.7</b>	7.2
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	44.7	38.5	37.7	<b>40.3</b>	3.8



**Figure 4.28:** Cartographie EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 6.0Al avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction (400×400  $\mu\text{m}^2$ , pas de 0.2  $\mu\text{m}$ , échelle = 100  $\mu\text{m}$ ), b) cartographie 400×400  $\mu\text{m}^2$ , pas de 0.2  $\mu\text{m}$ , échelle = 100  $\mu\text{m}$ .

La cartographie EBSD de l'échantillon de verre 6.0Al traité thermiquement à 750°C pendant 672 h permet de voir que les phases cristallines ont une répartition homogène dans l'échantillon (Figure 4.28). Cette cartographie des cristaux montre également que quatre phases sont majoritaires dans l'échantillon. L'analyse quantitative révèle que les phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal sont présentes à hauteur de 10%surfaciques chacune (Tableau 4.16). L'analyse quantitative révèle également que l'échantillon contient 7.2%surfaciques de cristaux de la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 9.8%surfaciques de cristaux de la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et 2.1%surfaciques de cristaux de la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Encore une fois, la phase Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'est pas quantifiée à plus de 1%surfacique dans l'échantillon. La totalité de la surface non-indexée représente environ 60%surfaciques.

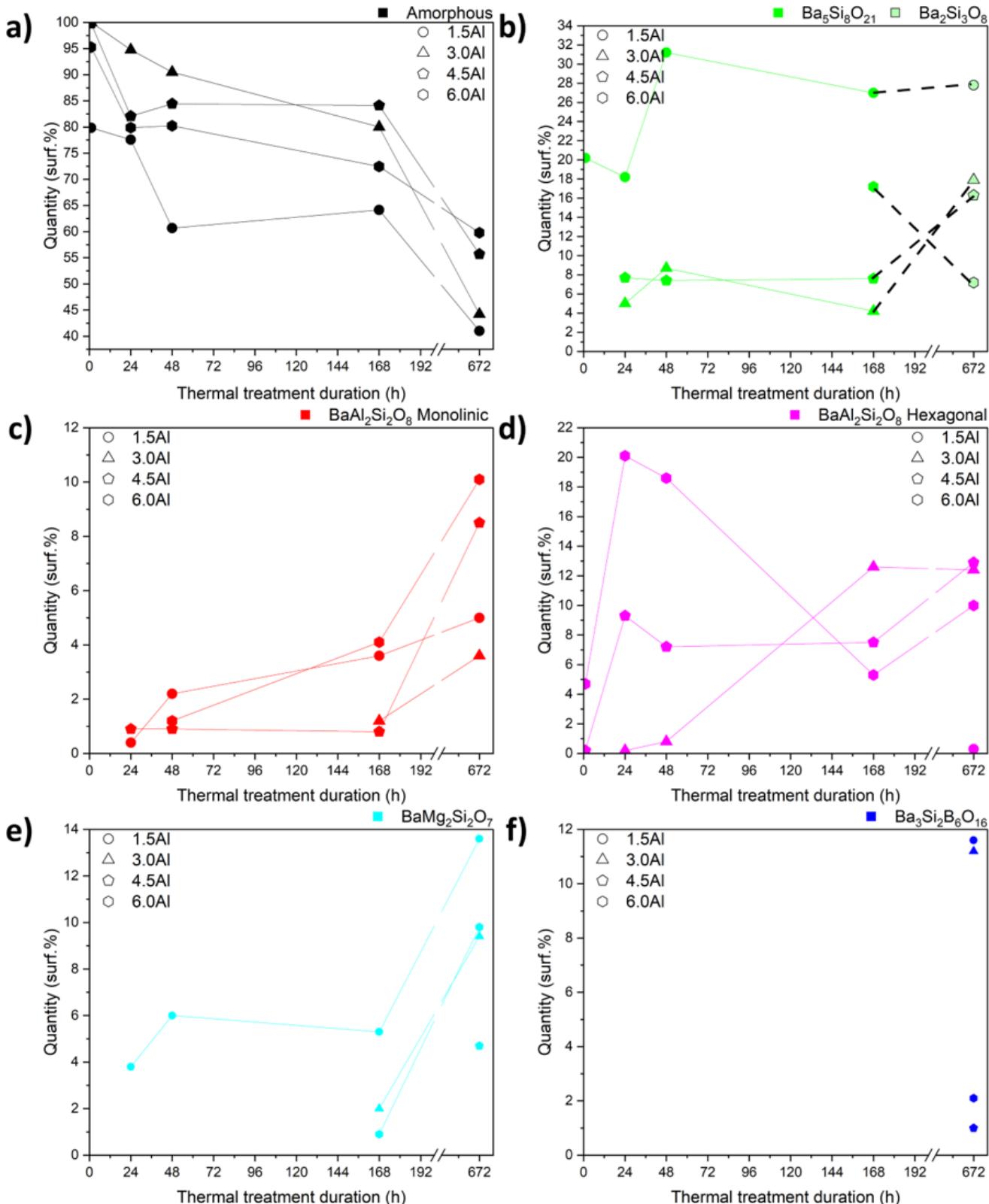
**Tableau 4.16:** Quantification surfacique des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 6.0Al. M = monoclinique, H = hexagonal.

Verre 6.0Al traité thermiquement 672 h à 750°C	
Surface d'analyse ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	400×400
Phase	Quantification (%surfacique)
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	10.1
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	10.0
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	7.2
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.8
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	2.1
Non-indexée	59.8
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	50.2

#### 4.2.2.3 Bilan

Les proportions des phases cristallines dans les échantillons ont été suivies en utilisant deux techniques (DRX méthode de Rietveld et cartographie EBSD). Les techniques ne quantifient pas la même grandeur dans les échantillons : la méthode de Rietveld permet de déterminer un %massique, la cartographie EBSD permet de déterminer un %surfacique. Comparer les deux résultats directement est incorrect. L'étude rigoureuse de l'évolution de la quantité et des proportions de phases cristallines au cours du temps demande une transposition des résultats dans une unité commune.

En première approximation, les résultats de quantification en %massique obtenus par la méthode de Rietveld peuvent être transposés en %volumique en utilisant la masse volumique de chaque phase. Le calcul de la masse volumique de chaque phase cristalline est détaillé en Annexe A.4. En faisant l'hypothèse que les échantillons sont homogènes en volume, le %surfacique est alors assimilable au %volumique. A noter que la composition de la matrice vitreuse résiduelle évolue au cours des traitements thermiques, donc sa masse volumique également. Pour faciliter les calculs, les masses volumiques des fractions amorphes sont fixées à la valeur de la masse volumique du verre initial (Tableau 4.2). Cependant, sachant que celle-ci s'appauvrit notamment en BaO, sa masse volumique va diminuer au cours des traitements thermiques. La proportion de phase amorphe, en %surfacique, calculée à partir des résultats déterminés par la méthode de Rietveld est donc sous-estimée. Grâce à ces hypothèses les résultats quantitatifs obtenus par la méthode de Rietveld et les cartographies EBSD peuvent être comparés. Il ne semble pas y avoir d'incohérence majeure entre les résultats en %massique obtenus par la méthode de Rietveld (et transformés en %surfacique) et ceux obtenus par EBSD (Figure 4.29).



**Figure 4.29:** Évolutions des quantités de phases (en %surfacique) dans les échantillons vitrocéramiques : a) de phase amorphe, b) des phases Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, c) BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique, d) BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal, e) BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et f) Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Les lignes servent de guide visuel.

Des analyses EBSD complémentaires sont en cours sur les échantillons ayant subi 168 h de traitement thermique. Elles permettront de comparer, pour un même échantillon, les deux méthodes et les résultats obtenus grâce à celles-ci. Mais aussi de valider, ou non, les hypothèses émises pour les calculs de conversion (homogénéité des échantillon en volume, faible variation de la masse volumique de la phase amorphe).

Tout d'abord, la teneur en phase amorphe diminue pour toutes les séries de vitrocéramiques avec le temps de traitement thermique qui augmente ([Figure 4.29a](#)). De plus, les échantillons dérivés du verre 3.0Al sont ceux dans lesquels la teneur en phase amorphe est la plus élevée jusqu'à 48 h de traitement thermique (90.5% surfaciques). Après 672 h, la quantité de phase amorphe dans les échantillons semble être liée au rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : le verre 1.5Al (rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le plus fort) contenant la plus faible teneur (41.1% surfaciques) et, le verre 6.0Al (rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le plus faible) la plus forte (59.8% surfaciques).

La teneur en phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> est globalement en hausse avec le durée du traitement thermique ([Figure 4.29b](#)). En reliant à la teneur en Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, l'évolution semble continue sauf pour le verre 6.0Al, où celle-ci diminue pour l'échantillon ayant subi 672 h de traitement thermique. Dans les échantillons ayant subi 672 h de traitement thermique, la proportion de cristaux de la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> semble suivre la tendance du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : dans l'échantillon dérivé du verre 1.5Al (teneur initiale en BaO la plus élevée) la proportion de Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est plus élevée (27.8% surfaciques) que dans les échantillon dérivés de verres contenant initialement moins de BaO (7.2% surfaciques dans l'échantillon dérivé du verre 6.0Al).

La proportion de cristaux de la phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est aussi globalement en augmentation avec le temps de traitement thermique ([Figure 4.29f](#)). Celle-ci n'est détectée qu'après de longs traitements thermiques (sauf pour le verre 1.5Al), en conséquence de l'enrichissement de la matrice vitreuse résiduelle en Mg suite à la cristallisation des autres phases ne contenant pas de Mg. Cette phase est présente dans tous les échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 1.5Al, sauf celui ayant subi 1 h de traitement thermique. La proportion de Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'est pas représentée sur la [Figure 4.29](#), cette phase n'est détectée que dans les vitrocéramiques ayant subi 672 h de traitement thermique et en faible quantité (au maximum 1.3% surfacique dans l'échantillon dérivé du verre 3.0Al).

De la même façon, les cristaux de la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> ne sont détectés que dans les échantillons ayant subi 672 h de traitement thermique à 750°C. Ainsi, il n'y a pas d'évolution véritablement observée ([Figure 4.29f](#)). Toutefois, les échantillons dérivés des verres avec les plus forts rapports

BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5Al et 3.0Al) ont des proportions bien plus élevées en cristaux de la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (% surfaciques) que les échantillons dérivés des verres avec les rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les plus faibles (4.5Al et 6.0Al). Sachant que cette phase cristalline apparaît une fois la matrice vitreuse résiduelle suffisamment enrichie en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (seul oxyde absent des autres phases cristallines identifiées), et que toutes les matrices vitreuses résiduelles des vitrocéramiques tendent vers une composition favorable à son apparition : ces différences de proportions semblent témoigner d'un stade de cristallisation plus retardé dans les échantillons dérivés des verres 4.5Al et 6.0Al. Cette observation est en accord avec les différences de cinétique de cristallisation observées pour les échantillons dérivés du verre 4.5Al (voir paragraphe 4.2.1.3)

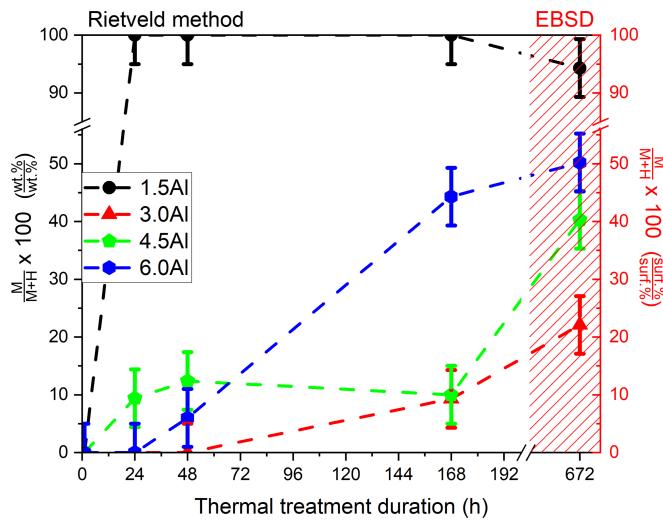
Enfin, s'agissant des proportions de cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal, elles semblent globalement augmenter avec la durée du traitement thermique (Figure 4.29c et Figure 4.29d). La proportion de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tous systèmes cristallins confondus, ne dépasse pas les 21.4% surfaciques. Le rapport  $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100$  (en %) est à nouveau choisi comme indicateur de l'évolution de la quantité de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique dans les échantillons vitrocéramiques (Tableau 4.17).

Les résultats supportent les observations déjà rapportés dans la littérature (Figure 4.30) : les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin hexagonal se transforment, avec un temps de traitement thermique plus élevé, en cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin monoclinique [91, 92, 139]. Cependant, ces résultats sont à mettre en regard de la quantité totale de cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal et monoclinique (21.4% surfaciques maximum) dans les échantillons. Par exemple dans les échantillons dérivés du verre 1.5Al, il n'y a que des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique mais ils ne représentent que 5.0% surfaciques au maximum. Les cas critiques sont les échantillons dérivés des verres 4.5Al et 6.0Al dans lesquels une transformation totale des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal en monoclinique impliquerait la présence de 20% surfaciques de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique. Le cas échéant, les vitrocéramiques auraient alors un CET fortement impacté par cette phase cristalline (Tableau 4.18).

Les résultats obtenus par cartographie EBSD devront être confirmés suite à la réindexation des clichés avec la prise en compte de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>.

**Tableau 4.17:** Récapitulatif des proportions de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (M) et hexagonale (H) dans les échantillon vitrocéramique

Verre 1.5Al					
Durée de traitement thermique (h)	1	24	48	168	672
Phase cristalline	Quantification				
	%massique (Rietveld)		%surfacique (EBSD)		
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	0	0.4	2.1	3.5	5.0
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	0	0	0	0	0.3
Total	0	0.4	2.1	3.5	5.3
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	0	100	100	100	94.3
Verre 3.0Al					
Durée de traitement thermique (h)	1	24	48	168	672
Phase cristalline	Quantification				
	%massique (Rietveld)		%surfacique (EBSD)		
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	0	0	0	1.1	3.6
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	0	0.2	0.7	11.5	12.4
Total	0	0.2	0.7	12.6	16.0
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	0	0	0	9.3	22.1
Verre 4.5Al					
Durée de traitement thermique (h)	1	24	48	168	672
Phase cristalline	Quantification				
	%massique (Rietveld)		%surfacique (EBSD)		
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	0.0	0.9	0.9	0.8	8.5
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	0.2	8.6	6.7	6.9	12.9
Total	0.2	9.5	7.6	7.7	21.4
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	0	9.4	12.4	10	40.3
Verre 6.0Al					
Durée de traitement thermique (h)	1	24	48	168	672
Phase cristalline	Quantification				
	%massique (Rietveld)		%surfacique (EBSD)		
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	0.0	0.0	1.1	4.0	10.1
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	4.3	18.6	17.2	5.0	10.0
Total	4.3	18.6	18.3	9.0	20.1
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	0	0	6.0	44.3	50.2



**Figure 4.30:** Représentation de l'évolution de la proportion de phase monoclinique sur le total de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dans les échantillons vitrocéramiques. M = monoclinique. H = hexagonal. L'incertitude associée aux valeur est de  $\pm 5\%$ .

#### 4.2.3 Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques

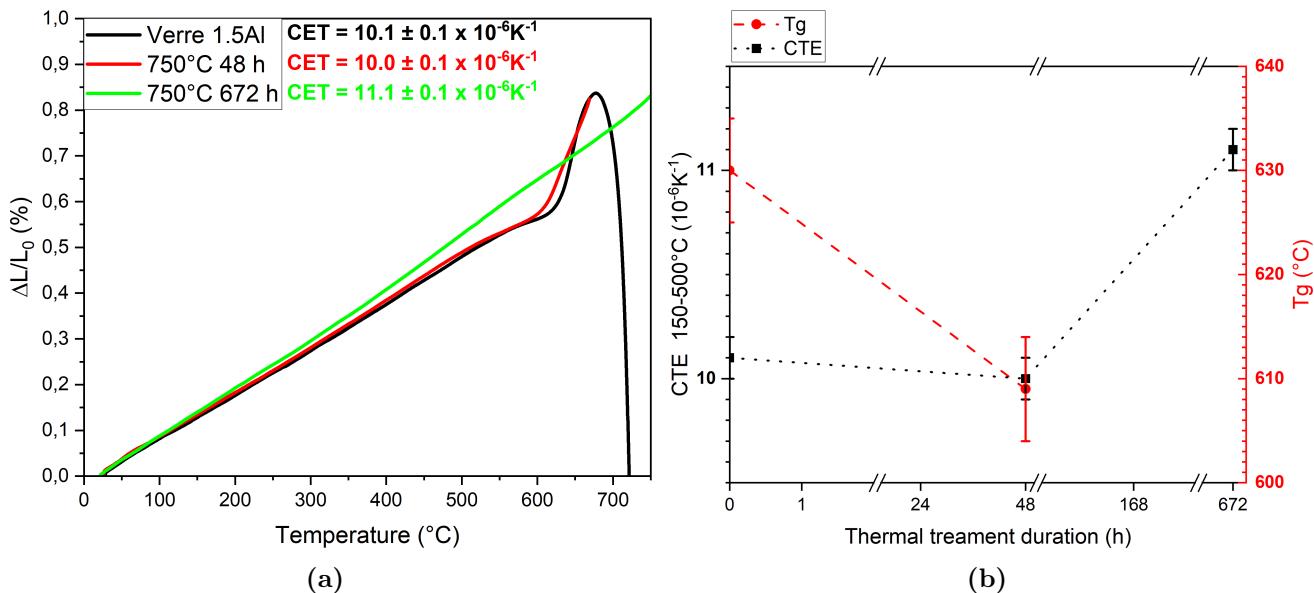
Les échantillons vitrocéramiques présentent une microstructure différente en fonction du traitement thermique subi. Ces changements peuvent apporter des modifications de propriétés comme le coefficient d'expansion thermique. Pour évaluer l'effet de la précipitation des phases cristallines identifiées (nature et proportion), les échantillons vitrocéramiques sont analysés par dilatométrie. L'annexe A.5 regroupe les CET<sub>150-500°C</sub> et les T<sub>gd</sub> des échantillons vitreux et vitrocéramiques. Le Tableau 4.18 synthétise les coefficients d'expansion thermique, issus de la littérature, des phases cristallines identifiées par diffraction des rayons-X.

**Tableau 4.18:** Coefficients d'expansion thermique des phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques.

Phase	CET ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	Référence
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	12.5	[8]
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	12.6	[8]
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9 - 10	[140]
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10 - 14	[140]
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	8.0	[3, 88, 89]
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> M	2.5	[3, 88, 89]
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	10.0	[141]

#### 4.2.3.1 Vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al

Les échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 1.5Al ont des CET<sub>150–500°C</sub> dont la valeur est toujours au dessus de  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$  (Figure 4.31). Les proportions des phases cristallines Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> et BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dans les échantillons vitrocéramiques assurent un CET élevé à ces échantillons grâce à leur CET respectif (Tableau 4.18). La phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique a également été détectée dans les échantillons vitrocéramiques à partir de 24 h de traitement thermique. Cependant, sa proportion est estimée à environ 0.4%massique et 2.0%massiques après respectivement, 24 et 48 h de traitement thermique. Ces faibles proportions sont négligeables devant les proportions déterminées pour les deux premières phases (Tableau 4.11). L'échantillon ayant subi un traitement thermique de 672 h présente un CET<sub>150–500°C</sub> de  $11.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ceci s'explique par la cristallisation de nouvelles phases dans cet échantillon, phases dont le CET est également élevé : Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (Tableau 4.18).



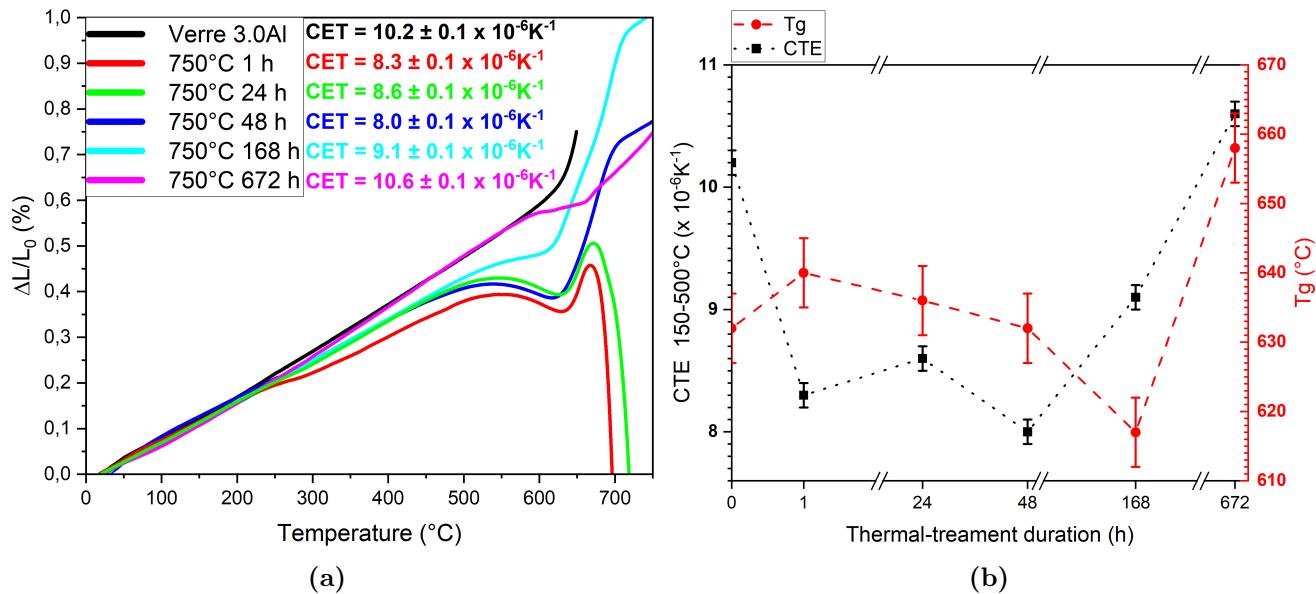
**Figure 4.31:** (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al. (b) Évolution du CET<sub>150–500°C</sub> et de la T<sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al.

La T<sub>g</sub> de l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 48 h est plus faible (609°C) que celle du verre initial (630°C) : cela peut s'expliquer par l'enrichissement de la matrice vitreuse résiduelle en bore, seul élément chimique absent des phases cristallines identifiées (Tableau 4.5). Le dilatogramme de l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 672 h ne présente pas de rupture de pente nette ce qui témoigne d'une très faible proportion (ou absence) de phase vitreuse résiduelle dans l'échantillon. Cette observation est en désaccord avec les quantifications réalisées par EBSD pour lesquelles la surface non-indexée correspond à 41.1%surfaciques (Tableau 4.12). La présence de phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> pourrait expliquer ce désaccord : comme cette phase n'a pas

été indexée, une partie de la surface non-indexée pourrait en réalité correspondre à cette phase cristalline. Ainsi, la proportion de phase vitreuse résiduelle serait inférieure à 41.1% surfaciques et l'absence de T<sub>g</sub> sur le dilatogramme, probablement expliquée.

#### 4.2.3.2 Vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al

Les échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 3.0Al montrent des valeurs de CET<sub>150–500°C</sub> plus faibles que celle du verre initial pour les traitements thermiques d'une durée inférieure à 672 h ([Figure 4.32](#)). En effet, l'échantillon ayant subi 1 h de traitement thermique présente un CET<sub>150–500°C</sub> de  $8.3 \times 10^{-6} K^{-1}$  alors que le verre 3.0Al présente un CET<sub>150–500°C</sub> de  $10.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ceci pourrait être expliqué par l'apparition de phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> en faible quantité (non-détectée par DRX mais observée par MEB) ce qui diminuerait la teneur en BaO de la matrice vitreuse, et donc réduirait le CET de la phase majoritaire, la phase vitreuse. Cependant, la faible proportion de phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> semble insuffisante pour réellement appauvrir la matrice en BaO de façon significative. Cette même tendance est observée pour les échantillons ayant subi 24 h et 48 h de traitement thermique. La proportion massique de phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> déterminée par méthode de Rietveld est estimée à 4.1% massiques pour le premier et 7.2% massiques pour le second ([Tableau 4.11](#)). L'appauvrissement de la teneur en BaO de la matrice vitreuse est donc plus important dans ces échantillons. Ainsi, tant que la proportion de cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> est insuffisante, c'est probablement le CET de la matrice vitreuse résiduelle (appauvrie en BaO) qui dicte la tendance du CET global de la vitrocéramique (diminution du CET). Le CET<sub>150–500°C</sub> des vitrocéramiques ayant subi un traitement thermique de 168 h et 672 h est plus élevé. En effet, cela concorde avec l'apparition de phases cristallines dont le CET est élevé : BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans le premier échantillon et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> en plus dans le second ([Tableau 4.11](#)).



**Figure 4.32:** (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al. (b) Évolution du CET<sub>150–500°C</sub> et de la T<sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al.

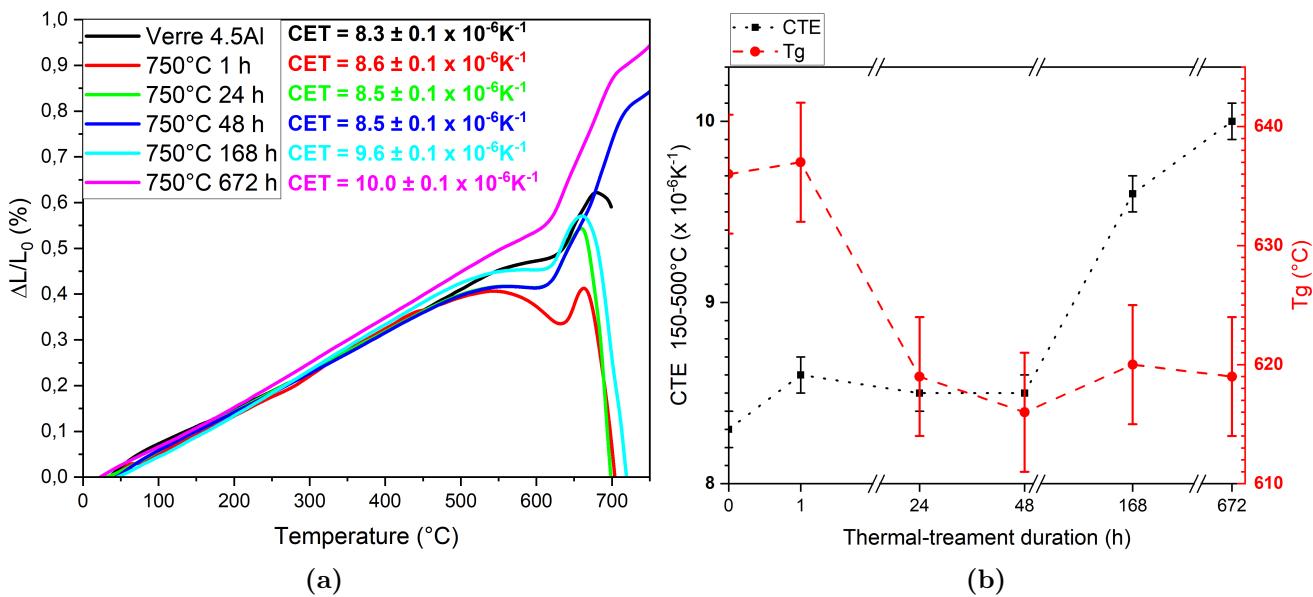
Les variations de température de transition vitreuse, mesurées par dilatométrie, suivent quant à elles les variations de compositions de la matrice vitreuse résiduelle. C'est pour l'échantillon traité thermiquement 168 h que le lien est très marqué : les phases cristallines détectées ne contenant pas de bore, la matrice vitreuse résiduelle s'en trouve enrichie. Ce faisant, la valeur de T<sub>g</sub> de la phase vitreuse diminue de 632°C pour le verre initial, à 617°C pour l'échantillon vitrocéramique (Figure 4.32). La T<sub>g</sub> augmente à nouveau pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 672 h (658°C) car la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> ayant cristallisé, la proportion de bore dans la matrice vitreuse résiduelle diminue.

#### 4.2.3.3 Vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al

Les échantillons vitrocéramiques dérivés du verre 4.5Al ont des CET<sub>150–500°C</sub> plus élevés que celui du verre initial. Ces valeurs sont très légèrement supérieures pour les échantillons ayant subi un traitement thermique allant jusqu'à 48 h (Figure 4.33). La valeur de CET<sub>150–500°C</sub> est de  $8.3 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour le verre initial,  $8.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  après 1 h de traitement thermique et  $8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  après respectivement, 24 et 48 h de traitement thermique. Les phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> sont détectées par DRX (Tableau 4.7) et quantifiées par méthode de Rietveld (Tableau 4.11). La phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique, dont le CET est de  $2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ , n'est présente qu'en faible quantité (0.9%massique) et n'influe donc que faiblement sur le CET global des deux échantillons. Les phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal et Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> dont le CET est respectivement, de  $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  et de  $12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ , sont estimées à des proportions massiques

d'un même ordre de grandeur, respectivement environ 7%massiques et environ 6%massiques dans les deux échantillons. Ainsi, la stabilité de la valeur du CET<sub>150–500°C</sub> des échantillons vitrocéramiques pourrait s'expliquer par la compensation de l'influence de chacune des deux phases sur le CET global de la vitrocéramique.

L'échantillon ayant subi le traitement thermique pendant 168 h présente un CET<sub>150–500°C</sub> nettement plus élevé que ceux des échantillons précédents ( $9.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Cette différence est difficile à expliquer car ni la microstructure observée par MEB-BSE (Figure 4.16), ni l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld ne varient de manière significative (Tableau 4.11). Enfin, l'échantillon traité thermiquement pendant 672 h a également un CET<sub>150–500°C</sub> plus élevé que les échantillons précédents : à nouveau, cette augmentation peut être expliquée par l'apparition des phases cristallines avec de forts CET. Les analyses DRX et EBSD montrent la présence des phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, dont les CET sont respectivement, de  $12.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  et  $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  (Tableau 4.18).



**Figure 4.33:** (a) Dilatograms des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al. (b) Évolution du CET<sub>150–500°C</sub> et de la T<sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al.

Les évolutions de T<sub>g</sub> sont également dépendantes des variations de composition de la matrice vitreuse résiduelle. Comme pour les échantillons vitrocéramiques issus des autres verres, les valeurs de T<sub>g</sub> diminuent de 636°C pour le verre initial, à 620°C pour l'échantillon ayant subi 168 h de traitement thermique : la phase vitreuse résiduelle s'enrichissant en bore. L'échantillon traité thermiquement pendant 672 h a une valeur de T<sub>g</sub> de 619°C car seule une faible quantité de phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> y est détectée (environ 1%surfacique par EBSD). Cela signifie que la matrice vitreuse

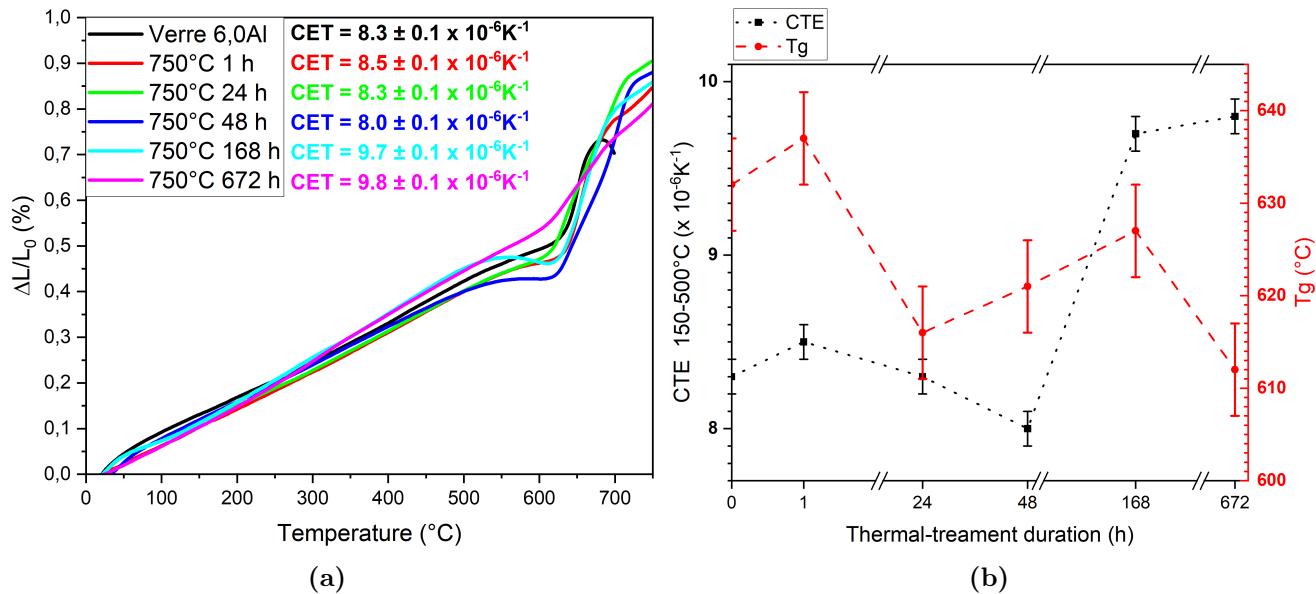
résiduelle contient toujours une grande quantité de bore : environ 20%molaires selon des pointés de quantification effectués par microsonde électronique.

#### 4.2.3.4 Vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al

Les vitrocéramiques issues du verre 6.0Al ont un CET<sub>150–500°C</sub> qui varie peu avec le traitement thermique appliqué, et ce jusqu'à 168 h ([Figure 4.34](#)). En effet, les valeur de CET<sub>150–500°C</sub> diminuent de  $8.3 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour le verre initial, à  $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 48 h. Dans ces échantillons, la cristallisation de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal a été identifiée et quantifiée. Le CET de cette phase est de  $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  [3, 88, 89]. Ainsi, le fait que les CET des vitrocéramiques tendent vers celui de cette phase cristalline est tout à fait en accord avec les analyses quantitatives effectuées, montrant une augmentation de sa proportion dans les échantillons avec le temps de traitement thermique (environ 17.2%massiques dans l'échantillon traité thermiquement 48 h).

Ensuite, pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 168 h, une hausse significative du CET<sub>150–500°C</sub> est observée, atteignant  $9.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Cette hausse concorde avec la détection de nouvelles phases cristallines dans l'échantillon. En effet, on y détecte Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique dont les CET sont respectivement,  $12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $10 - 14 \times 10^{-6} K^{-1}$  et  $2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  [3, 8, 88, 89, 140]. C'est principalement la cristallisation de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, qui est désormais la phase cristalline majoritaire dans l'échantillon (14.7%massiques), qui est à l'origine de cette augmentation de CET. Les autres phases cristallines ne dépassant pas les 5%massiques ([Tableau 4.11](#)).

Enfin, le CET<sub>150–500°C</sub> de l'échantillon ayant subi le traitement thermique de 672 h à 750°C est légèrement plus élevé. La comparaison avec les échantillons précédent est plus complexe à réaliser car les phases cristallines (nature et proportions) sont modifiées. La phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> n'est plus détectée mais la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (très proche), et dont le CET est de  $12.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ , est détectée à hauteur de 7.2%surfaciques ([Tableau 4.16](#)). La phase BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est détectée pour 9.8%surfaciques de l'échantillon et chacune des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal, à hauteur de 10%surfaciques également. Enfin, la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, dont le CET est de  $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  est également détectée par EBSD, à hauteur de 2.1%surfaciques. À part la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique, les phases cristallines identifiées ont un CET égal ou supérieur à  $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ , ce qui permet d'expliquer un hausse du CET global de la vitrocéramique par rapport aux échantillons précédents.

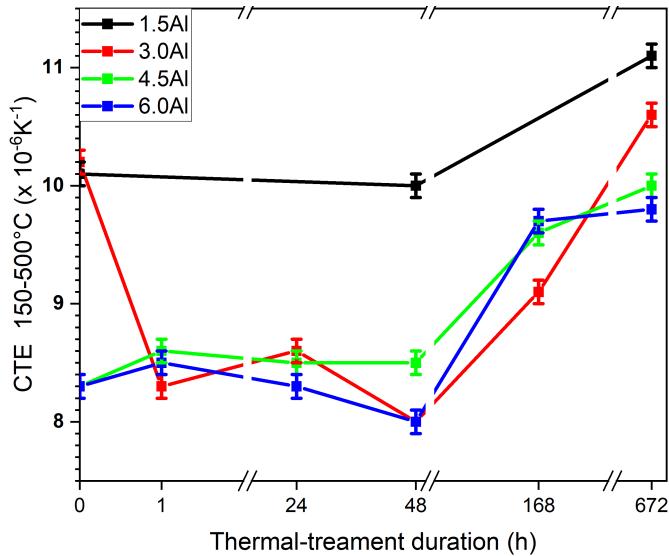


**Figure 4.34:** (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al. (b) Évolution du CET<sub>150-500°C</sub> et de la T<sub>gd</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al.

Les valeurs de T<sub>g</sub> des vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al sont plus faibles que celle du verre 6.0Al : 632°C pour le verre initial et 621°C après 48 h de traitement thermique. L'échantillon traité thermiquement pendant 672 h présente une T<sub>g</sub> toujours plus faible que les échantillons précédents (612°C) car seule une faible quantité de phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> est détectée (environ 2% surfaciques par EBSD). La majorité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trouvant encore dans la matrice vitreuse résiduelle.

#### 4.2.3.5 Bilan

De manière générale, les propriétés thermomécaniques des échantillons évoluent au cours des traitements thermiques car ceux-ci influent sur les phases cristallines présentes dans les échantillons et donc, sur la composition chimique de la matrice vitreuse résiduelle. Suite à des traitements thermiques de durées inférieures à 168 h, les vitrocéramiques ont globalement des CET<sub>150-500°C</sub> inférieurs à ceux des verres desquels ils sont issus (Figure 4.35). Cette tendance n'est pas complètement expliquée par les évolutions chimiques et (micro)structurales. Plusieurs paramètres doivent être étudiés plus finement afin de mieux prendre en compte leur influence sur les propriétés dilatométriques des échantillons : la porosité, l'anisotropie des CET des phases cristallines et les orientations de ces phases, par exemple [142]. De façon générale, on remarque que les valeurs de CET<sub>150-500°C</sub> diminuent jusqu'à 48 h de traitement thermique. Une hypothèse serait que la matrice vitreuse résiduelle, dont le CET diminue théoriquement avec sa teneur en BaO, exerce une influence majoritaire sur le CET global des vitrocéramiques.



**Figure 4.35:** Évolutions des valeurs de CET<sub>150–500°C</sub> pour les échantillons ayant subi un traitement thermique à 750°C.

Pour les échantillons ayant subi un traitement thermique de 168 et 672 h, la cristallisation de phases avec des CET élevés (supérieurs à  $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) permet une augmentation significative des CET<sub>150–500°C</sub> des vitrocéramiques. En effet, tous les échantillons ayant subi un traitement thermique de 672 h ont un CET<sub>150–500°C</sub> à minima de  $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  (sauf pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al qui est de  $9.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Le CET global des échantillons est donc majoritairement influencé par les phases cristallines (et leur CET) et non plus par la matrice vitreuse résiduelle, présente en plus faible proportion.

Enfin, la diminution du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tendance à diminuer le CET des verres, mais également des vitrocéramiques dérivées suite à des traitements thermiques de courte durée (1, 24, et 48 h). Cette diminution n'est que partiellement compensée après un traitement thermique de 672 h pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al dont le CET est encore en dessous des valeurs du cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). La proportion de phase amorphe toujours présente dans ces échantillons laisse penser que la cristallisation pourrait encore évoluer pour de plus grandes durées de traitement thermique. La précipitation plus conséquente de la phase Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, dont la composition est très proche de celle de la matrice vitreuse résiduelle, permettrait d'augmenter le CET de ces vitrocéramiques.

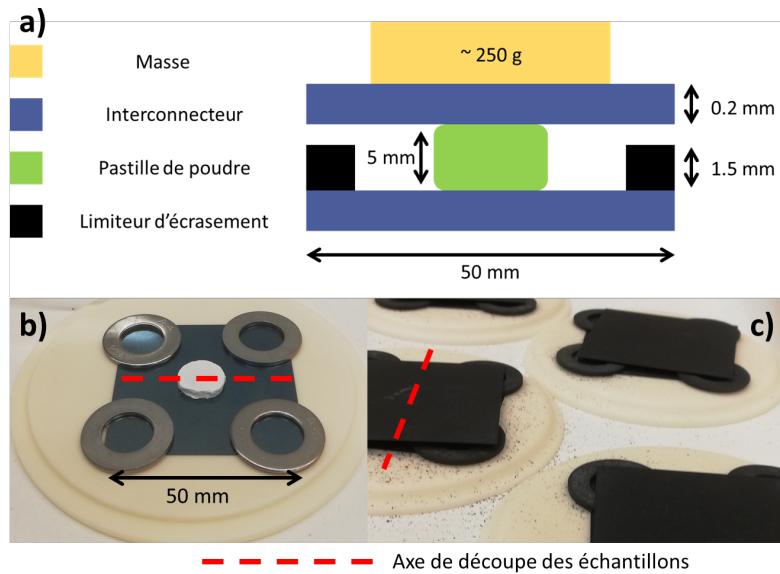
## 4.3 Tests d’interaction joint/interconnecteurs

Afin d’évaluer l’interaction des matériaux étudiés avec l’interface considérée comme principale dans ces travaux de thèse, des tests par traitement thermique de poudre de verre sur substrat acier AISI441 sont réalisés. Ces tests n’ont pas pour but d’évaluer les propriétés d’étanchéité des matériaux développés. Ils permettront d’observer qualitativement la structure des joints (mise en place des verres et interfaces avec les interconnecteurs) mais également, de mettre en évidence l’apparition (ou non) de la phase BaCrO<sub>4</sub> à l’interface joint/interconnecteur. Cette phase cristalline peut s’avérer délétère pour l’étanchéité du système car son CET<sub>20-813°C</sub> est de l’ordre de 16.5 à  $33.8 \times 10^{-6} K^{-1}$  [97]. Cette phase se forme par la réaction du verre (contenant BaO) avec des espèces volatiles comme CrO<sub>3</sub> et CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> ou solides comme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, toutes issues des interconnecteurs [38].

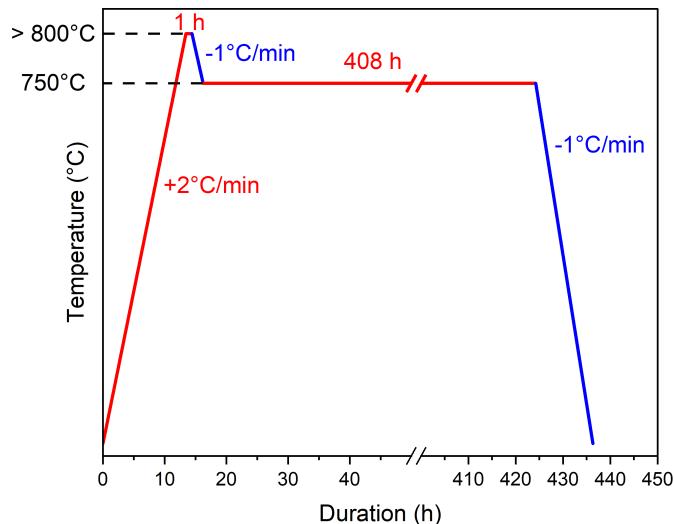
### 4.3.1 Protocole

Pour ces tests d’interaction joint/interconnecteurs, les verres sont préparés en pastilles (diamètre = 12 mm, hauteur = 5 mm) à partir de poudre de verre (20 - 40 µm) et de quelques gouttes de liant (éthanol) à l’aide d’une presse (*PP 25, Retsch*). Les pastilles sont disposées entre deux plaques d’acier AISI441 (épaisseur = 0.2 mm) et des limiteurs d’écrasement sont disposés aux quatre coins de ces plaques (épaisseur = 1.5 mm). Sur chaque montage, des masses d’environ 250 g sont disposées ([Figure 4.36](#)). Les échantillons sont tous placés dans un unique four pour subir le même traitement thermique sous air : un palier à une température suffisante (> 800°C) pour la mise en place de l’interface joint/interconnecteur, puis à 750°C comme pour les échantillons précédemment étudiés ([Figure 4.37](#)). Les assemblages sont enrobés en entier avant d’être découpés et polis pour les observations MEB.

Ces tests d’interactions joint/interconnecteurs n’ont pas pour but de mesurer la capacité des matériaux étudiés à assurer une étanchéité entre deux interconnecteurs. Le matériau initial (poudre de verre) et sa mise en forme entre les plaques d’acier AISI441 n’ont pas été optimisés. En effet, la solution d’étanchéité actuelle est déposée sous forme de barbotine [4]. La granulométrie de la poudre de verre utilisée pour former la pastille de départ n’a pas été étudiée pour optimiser le frittage. La température du palier de mise en forme ainsi que la durée de ce palier n’ont pas été étudiées pour chaque matériau.



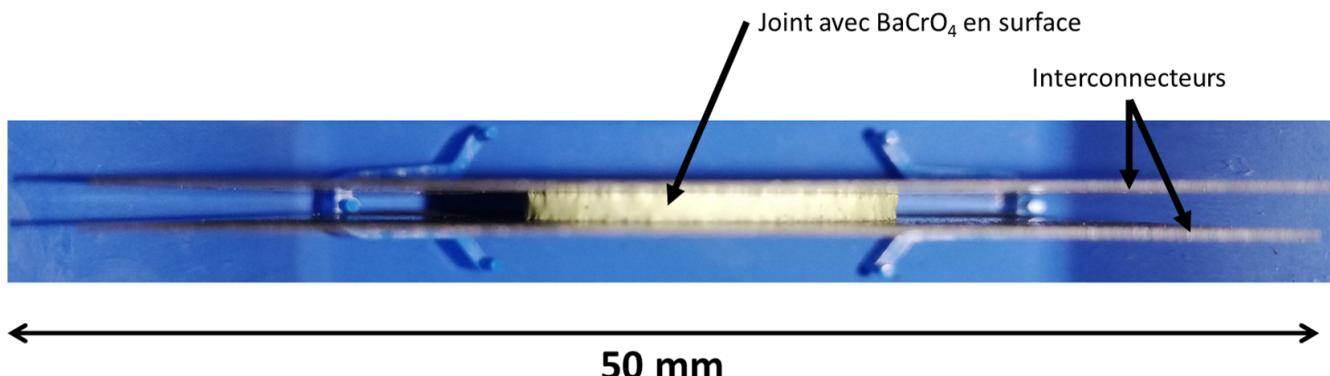
**Figure 4.36:** a) Schéma du test d'interaction joint/interconnecteurs. b) Photographie d'un assemblage avant traitement thermique. c) Photographie des assemblages après traitement thermique.



**Figure 4.37:** Cycle thermique imposé pendant le test d'interaction joint/interconnecteurs.

### 4.3.2 Résultats et discussion

Premièrement, les échantillons montrent tous une teinte jaune en surface (Figure 4.38). Cette couleur est typique de la formation de chromate de baryum [143]. Les découpes successives et les vibrations engendrées ont pu dégrader les interfaces observées : les images MEB-BSE ne sont donc pas forcément représentatives de la qualité des interfaces interconnecteurs/joints avant découpes.



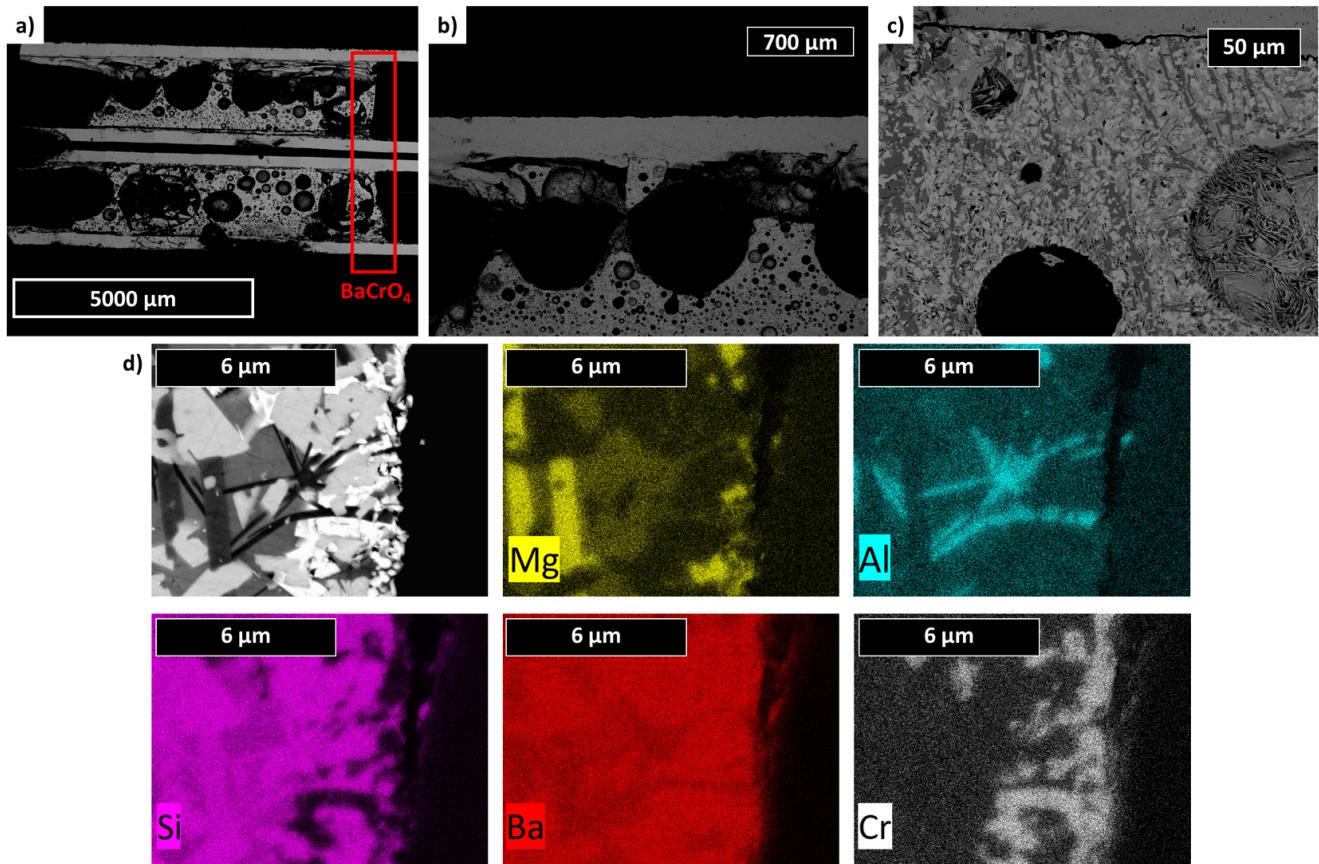
**Figure 4.38:** Photographie d'un échantillon après le test d'interaction joint/interconnecteurs. La couleur jaune est significative de la présence de Cr<sup>VI</sup>, ici dans BaCrO<sub>4</sub>.

Les cartographies MEB-EDS de tous les échantillons montrent la cristallisation de la phase BaCrO<sub>4</sub> au point triple (joint/air/interconnecteurs) et non pas entre le joint et les interconnecteurs ([Figure 4.39d](#), [Figure 4.40d](#), [Figure 4.41d](#) et [Figure 4.42d](#)). Ces observations sont concordantes avec les travaux précédents de *Schilm* [8] et *Rost* [144, 145] qui constatent l'apparition de BaCrO<sub>4</sub> majoritairement au point triple joint/air/interconnecteurs. Ils observent également, en moindre quantité, l'apparition de cette phase au delà du point triple, le long de l'interface joint/interconnecteurs sur de courtes distances (< 1 mm). Au delà de la cristallisation de la phase BaCrO<sub>4</sub>, les échantillons ont des microstructures semblables aux échantillons traités thermiquement dans les creusets platine/or (voir paragraphe [4.2.1](#)). Les mêmes phases cristallines sont détectées dans les échantillons (Ba<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>x+2y</sub>, BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ...) ([Figure 4.39c](#), [Figure 4.40c](#), [Figure 4.41c](#) et [Figure 4.42c](#)).

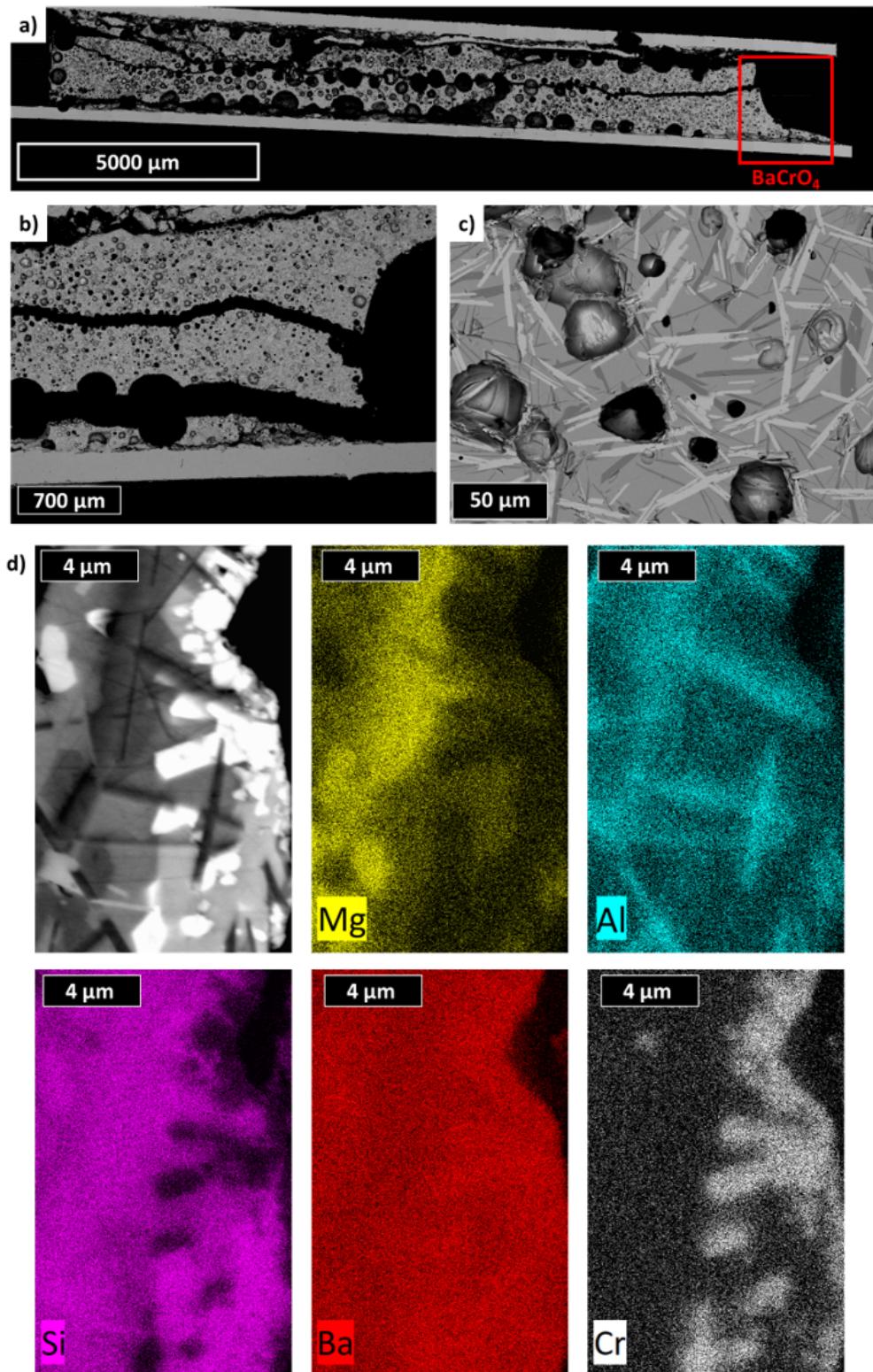
La structure des joints varie fortement d'un verre à l'autre. La porosité observée dans les différents échantillons est la différence la plus notable. Les pastilles de verre initiales ont été préparées dans les mêmes conditions, mais l'aspect final des échantillons est très différent d'un verre à l'autre. L'échantillon à base de verre 1.5Al présente des pores occupant toute la hauteur de l'interface : environ 1.2 mm de diamètre pour une épaisseur totale de 1.5 mm ([Figure 4.39a](#)). Des pores de taille plus faible sont également présents, formant un réseau de porosité presque continu. Durant la mise en forme, de la matière a été arrachée, témoignant d'une pauvre résistance mécanique du matériau vitrocéramique.

L'échantillon à base de verre 3.0Al est également très poreux. Cependant, les pores sont plus petits que dans l'échantillon précédent : leur diamètre est d'environ 0.5 mm (pour les plus grands) sur une hauteur totale de matériau de 1.8 mm ([Figure 4.40a](#)). Ces pores sont principalement localisés aux

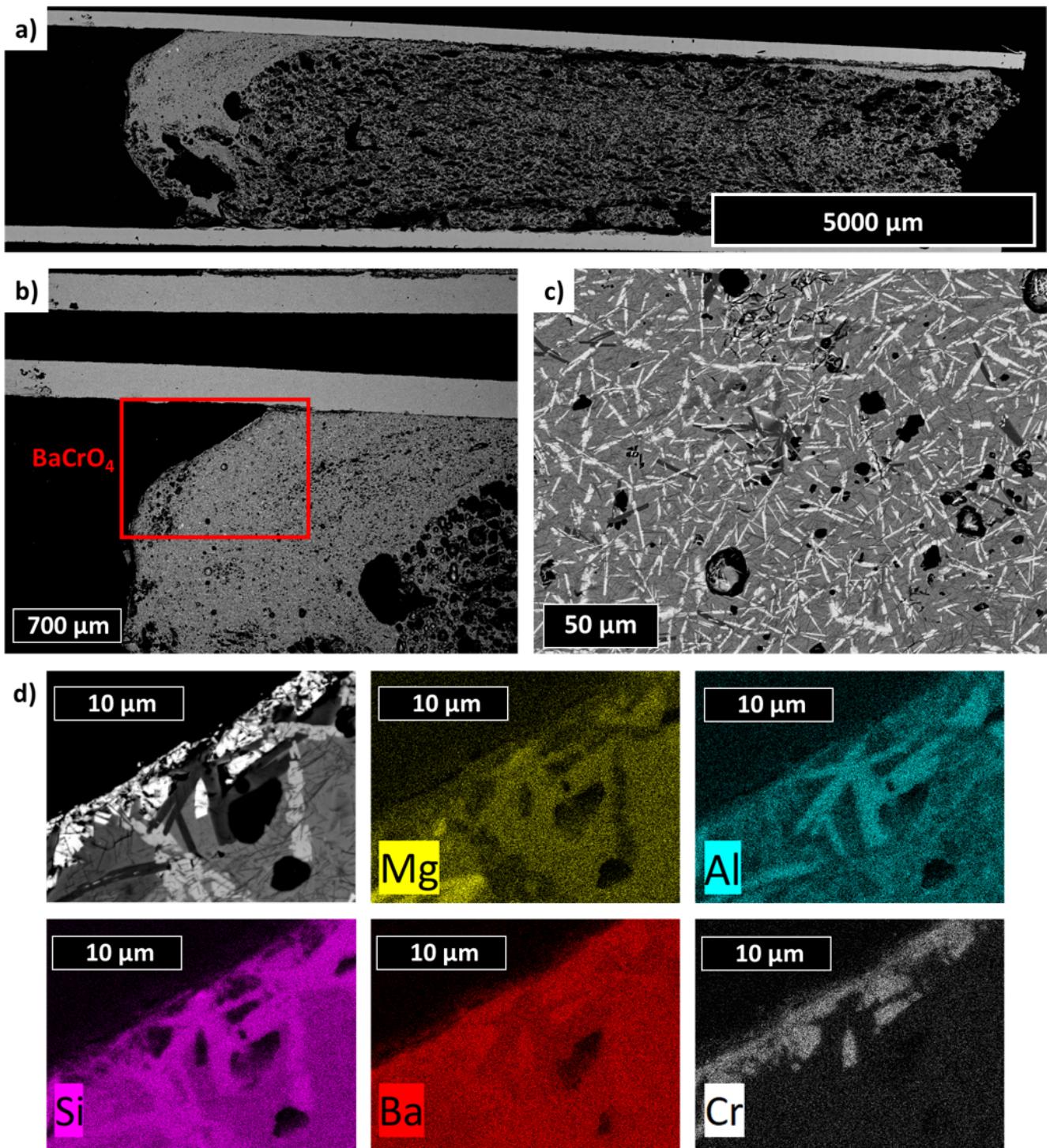
interfaces avec l'acier AISI441 mais également au centre de l'échantillon. Une fissure, dont le chemin de propagation semble préférentiellement passer par les porosités du matériau vitrocéramique, traverse tout l'échantillon.



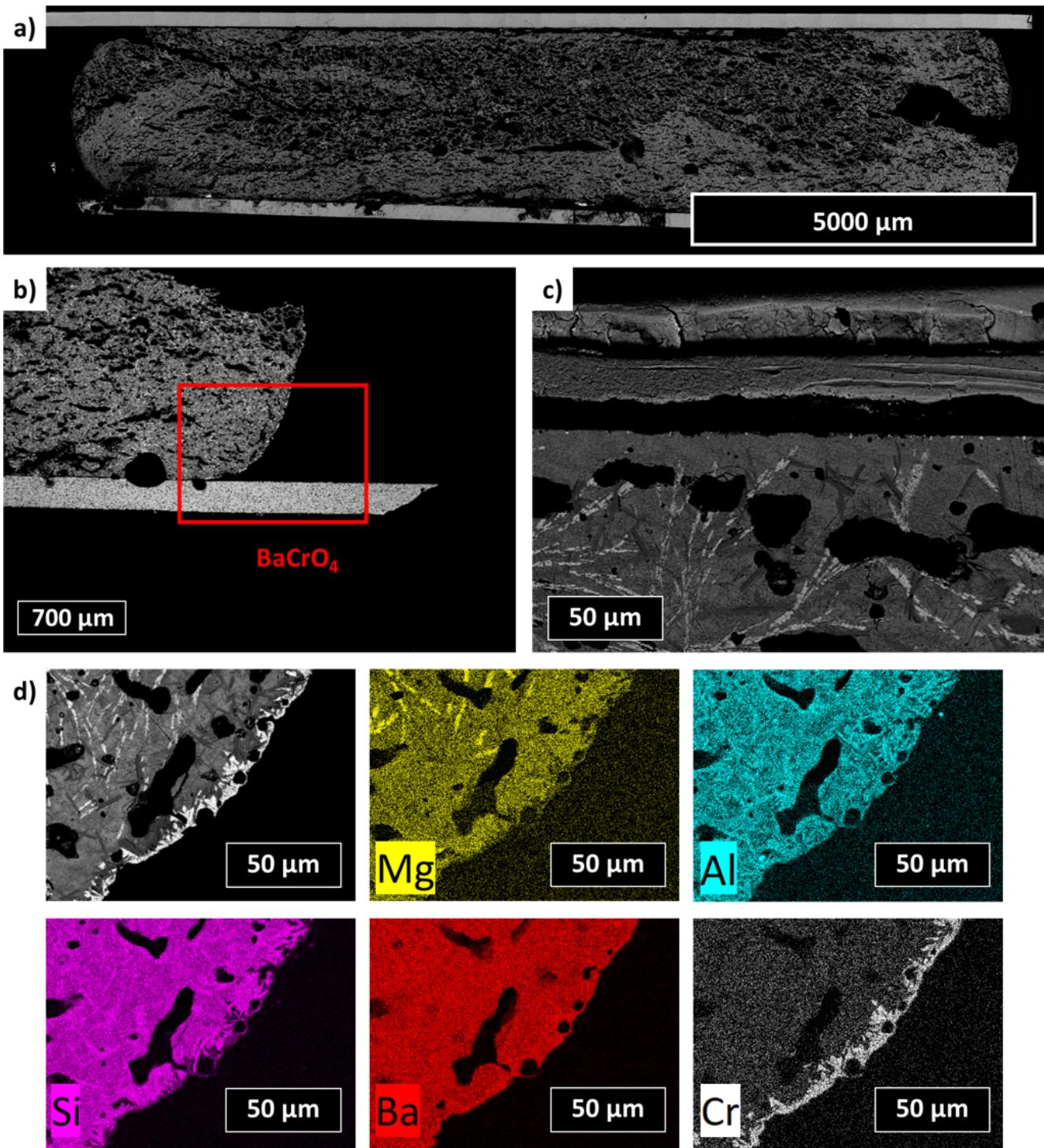
**Figure 4.39:** Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 1.5Al après test d'interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000  $\mu\text{m}$ , b) échelle = 700  $\mu\text{m}$ , c) échelle = 50  $\mu\text{m}$ . d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO<sub>4</sub>, échelle = 6  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.40:** Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 3.0Al après test d’interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000  $\mu\text{m}$ , b) échelle = 700  $\mu\text{m}$ , c) échelle = 50  $\mu\text{m}$ . d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO<sub>4</sub>, échelle = 4  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.41:** Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 4.5Al après test d’interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000  $\mu\text{m}$ , b) échelle = 700  $\mu\text{m}$ , c) échelle = 50  $\mu\text{m}$ . d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO<sub>4</sub>, échelle = 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.42:** Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 6.0Al après test d’interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000  $\mu\text{m}$ , b) échelle = 700  $\mu\text{m}$ , c) échelle = 50  $\mu\text{m}$ . d) Cartographie élémentaire montrant la présence de BaCrO<sub>4</sub>, échelle = 50  $\mu\text{m}$ .

L’échantillon à base de verre 4.5Al a une structure très différente des deux premiers échantillons. En

effet, cet échantillon présente une très faible proportion de matériau dense ([Figure 4.41](#)). La majeure partie du matériau est constituée de porosités séparées par un mince domaine vitrocéramique connecté et continu. Le matériau n'a subi qu'un faible retrait lors du cycle thermique : l'épaisseur totale du joint est d'environ 2 mm pour une pastille initiale de hauteur avoisinant les 5 mm et, des limiteurs d'écrasement de 1.5 mm. Cela témoigne d'un faible frittage de la pastille de verre. Une cristallisation de la surface des grains de poudre de verre, à des températures supérieures à 750°C, lors de la première rampe en température pourrait expliquer ce phénomène. La vitrocéramique dérivée de ce verre ayant subi 1 h de traitement thermique à 750°C ne présentait qu'une très faible quantité de cristaux [Figure 4.16](#).

L'échantillon à base de verre 6.0Al présente une structure similaire à celui de l'échantillon à base de verre 4.5Al ([Figure 4.42a](#)). L'échantillon est très poreux sur la quasi totalité de la surface observée. On remarque que les pores sont de petite taille mais très nombreux. La quantité de porosité apporte un grand nombre de chemins de propagation de fissures possibles. Ce faible frittage de la pastille pourrait probablement être dû à la rapide cristallisation de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à la surface des grains de verre comme observée précédemment ([Figure 4.20](#)).

Les différences observées entre les échantillons testés (porosité, état des interfaces) ne semblent pas résulter des différences de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou de température de ramollissement dilatométrique ( $T_{sd}$ ) des verres élaborés car celles-ci sont proches les unes des autres ( $T_g$  aux alentours des 630°C et  $T_{sd}$  aux alentours des 680°C). Cependant, il y a bien un impact du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la structure des joints. Il semble que les pores formés décroissent en taille et augmentent en nombre avec le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui augmente.

En plus de la composition des verres et leurs cristallisations, les paramètres imposés lors du test ont une grande influence sur les différentes porosités observées. Tout d'abord, la granulométrie de la poudre influe sur le frittage de la poudre de verre. Le contrôle de la granulométrie des poudres est primordial dans le cas d'un verre dont la cristallisation est préférentiellement surfacique (frittage, rétractation du matériau, qualité de l'interface) [29]. Ensuite, le traitement thermique appliqué est également très important : une température de mise en forme trop élevée peut induire une porosité très importante. Si la poudre n'est pas totalement frittée avant d'atteindre le palier de mise en forme, des porosités résiduelles existent dans le matériau. La durée de maintien à la température de mise en forme influe également sur la taille des pores [5]. Il est également nécessaire d'étudier la cristallisation des matériaux après le palier de mise en forme afin de constater si les proportions de phases cristallines sont plus importantes à des températures supérieures à 750°C.

### 4.3.3 Conclusion

Les tests d’interaction joint/interconnecteurs ont montré que les verres étudiés, lors d’un traitement thermique et en contact avec l’acier AISI441, subissent les mêmes changements microstructuraux que lors des études de cristallisation. En effet, les mêmes phases (cristallines et amorphes) sont détectées dans les vitrocéramiques obtenues après les tests.

Ces tests d’interaction joint/interconnecteurs à haute température ont mis en évidence que le contact joint/acier AISI441, conduit à la cristallisation de la phase BaCrO<sub>4</sub> au point triple joint/air/interconnecteurs pour chaque matériau. La quantification de ce phénomène n’est pas possible de manière représentative dans le cas des tests effectués. Nous pouvons seulement en conclure que la diminution de la teneur en BaO dans les verres étudiés n’est pas suffisante pour complètement supprimer l’apparition de la phase BaCrO<sub>4</sub>.

Ces tests ont également montré que, pour le même cycle thermique, la structure du joint n’est pas équivalente pour tous les matériaux. En effet, les échantillons ont montré une plus ou moins importante porosité. Par exemple, l’échantillon issu du verre 1.5Al présente des pores de diamètre équivalent à l’épaisseur du joint (1.2 mm) alors que pour celui issu du verre 4.5Al, les pores sont plus petits (0.5 mm de diamètre pour les plus grands). De telles porosités ne sont pas souhaitables pour un joint d’étanchéité efficient. De plus, des fissures dont le chemin de progression coïncide avec les porosités ont été observées dans la plupart des échantillons.

Ces tests d’interactions joint/interconnecteurs n’avaient pas pour but de mesurer la capacité des matériaux étudiés à assurer une étanchéité entre deux interconnecteurs. Le matériau initial (poudre de verre) et sa mise en forme entre les plaques d’acier AISI441 n’ont pas été optimisés. La granulométrie de la poudre de verre utilisée pour former la pastille de départ n’a pas été optimisée pour obtenir le meilleur frittage possible. La température du palier de mise en forme ainsi que la durée de ce palier n’ont pas été étudiées pour chaque matériau. L’optimisation de ces paramètres permettra d’améliorer la structure des joints en interaction avec des interconnecteurs et ainsi, de comparer leur performance d’étanchéité lors de tests appropriés.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était d'étudier l'impact de variations de la composition sur les propriétés du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. L'influence du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ce système vitreux de référence a été étudiée. Pour cela 4 verres ont été étudiés : les verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al présentant un rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> décroissant. Les compositions des verres élaborés ont été déterminées par microsonde électronique et sont proches des compositions visées. L'analyse dilatométrique des verres a montré que la diminution de la teneur en BaO diminue le coefficient d'expansion thermique (CET) de ceux-ci, et les verres 4.5Al et 6.0Al ont une valeur de CET<sub>150–500°C</sub> plus faible que les limites imposées par le cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Les propriétés thermiques des verres ont été caractérisées par ATD et ces analyses ont montré que les verres évoluent aux températures de fonctionnement des EHT (700 - 850°C).

Puisque les analyses ATD révèlent des signaux exothermiques de cristallisation aux températures de fonctionnement des EHT, des traitements thermiques sur poudre de verre ont été effectués pendant des durées allant de 1 à 672 h (1 mois). La température de 750°C a été choisie comme température moyenne de fonctionnement des EHT sur leur durée de fonctionnement. La structure et la microstructure des échantillons ont été observées par diffraction des rayons-X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse de la cristallisation dans les échantillons vitrocéramiques obtenus a montré que la nature des phases cristallines ne varie pas avec les faibles variations de composition étudiées. En effet, les phases cristallines Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181), BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428), BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) sont identifiées dans la plupart des échantillons vitrocéramiques. Après 672 h de traitement thermique, les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) sont également identifiées dans les échantillons. La phase Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-015-5283) est identifiée seulement dans l'échantillon de verre 3.0Al ayant subi 672 h de traitement thermique.

Cependant dans les verres dérivés du verre 1.5Al, l'ordre dans lequel les phases cristallines précipitent (séquence de cristallisation) et la morphologie des cristaux diffèrent. Dans ce verre, ce sont les cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) qui précipitent les premiers, en forme de polyèdres. Dans les verres suivants, ces cristaux sont de forme dendritique et, à partir du verre 4.5Al, ils n'apparaissent qu'après la cristallisation de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925).

De plus, la cinétique de cristallisation semble affectée par le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les échantillons dérivés des verres 3.0Al et 4.5Al ne contiennent qu'une infime fraction cristalline après 1 h de

traitement thermique à 750°C alors que celui dérivé du verre 1.5Al contient de nombreux cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181). Certaines phases cristallines ne sont détectées qu'après un long temps de traitement thermique (672 h pour les phases Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) par exemple). Les échantillons vitrocéramiques continuent d'évoluer même après une semaine (168 h) de traitement thermique à 750°C.

Afin de suivre quantitativement l'évolution des échantillons avec la durée du traitement thermique, des analyses quantitatives par affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld ont été réalisées. Les diagrammes de diffraction des échantillons ayant subi un traitement thermique de 672 h à 750°C étant trop complexes à traiter par la méthode de Rietveld, la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été utilisée afin de valider l'identification des phases cristallines faite par DRX mais aussi, pour effectuer une quantification surfacique de ces phases cristallines. Les techniques ne quantifient pas la même grandeur dans les échantillons, et les résultats obtenus par la méthode de Rietveld (%massique) sont convertis en %surfacique. Des analyses EBSD complémentaires sont en cours sur les échantillons ayant subi 168 h de traitement thermique à 750°C. Elles permettront de comparer, pour un même échantillon, les deux méthodes et les résultats obtenus grâce à celles-ci. Mais aussi de valider, ou non, les hypothèses émises pour les calculs de conversion %massique → %surfacique (homogénéité des échantillons en volume, faible variation de la masse volumique de la phase amorphe).

Ces analyses ont permis de confirmer que la proportion de phase amorphe diminue au cours des traitements thermiques, au profit des phases cristallines. Le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impacte les cristallisations et leur cinétique : la teneur maximale de phase amorphe après 672 h de traitement thermique (59.8%surfaciques) est déterminée pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al (rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le plus faible), et la teneur la plus faible de phase amorphe après 672 h de traitement thermique (41.1%surfaciques) est déterminée pour l'échantillon dérivé du verre 1.5Al (rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le plus fort).

Ces observations sont en accord avec les quantités de phases cristallines déterminées : par exemple, après 672 h de traitement thermique, la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> est quantifiée en plus forte quantité dans l'échantillon dérivé du verre 1.5Al que dans l'échantillon dérivé du verre 6.0Al. Cela est directement en lien avec la proportion de phase vitreuse résiduelle, dont la composition tend vers celle de la phase Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> après 672 h de traitement thermique.

S'agissant des proportions de cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal, elles

semblent globalement augmenter avec la durée du traitement thermique mais, la proportion de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tous systèmes cristallins confondus, ne dépasse pas les 21.4% surfaciques. Les résultats supportent les observations déjà rapportés dans la littérature : les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin hexagonal se transforment, avec une durée de traitement thermique plus longue, en cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin monoclinique. Ceci pourrait s'avérer critique dans les échantillons dérivés des verres 4.5Al et 6.0Al dans lesquels une transformation totale des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal en monoclinique impliquerait la présence de 20% surfaciques de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique. Le cas échéant, les vitrocéramiques auraient alors un CET fortement impacté par cette phase cristalline.

Afin de mesurer le CET des vitrocéramiques et de d'évaluer l'impact de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique sur celui-ci, les échantillons ont été analysés par dilatométrie. Le CET des vitrocéramiques a été mis en relation avec les phases cristallines identifiées (nature et proportion). L'évolution du CET<sub>150–500°C</sub> des échantillons vitrocéramiques est complexe à décrire car elle doit également prendre en compte la matrice vitreuse résiduelle et sa composition. Les liens effectués entre CET et présence des phases cristallines (nature et proportion) sont globalement en accord, mais la description quantitative des évolutions reste incomplète. Néanmoins, le suivi du CET pour plusieurs durées de traitement thermique a permis de constater que malgré la présence de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique dans les échantillons, les valeurs de CET<sub>150–500°C</sub> des vitrocéramiques ayant subi les traitements thermiques de 672 h sont supérieures ou égales à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ , sauf pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al. De plus, l'étude met en évidence l'apport bénéfique de la cristallisation au regard des propriétés dilatométriques : les verres 4.5Al et 6.0Al ayant un CET<sub>150–500°C</sub> de valeur inférieure à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$  voient celle-ci augmenter suite à la cristallisation. La présence de phases comme Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ou Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> dans les échantillons traités thermiquement pendant 672 h est avantageuse car leurs CET sont respectivement de  $12.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  et de  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

Pour finir, des tests d'interaction entre les matériaux de joint d'étanchéité et les interconnecteurs (AISI441) ont été menés. Après un cycle thermique de mise en forme, les assemblages composés des pastilles de poudre des verres et de l'acier AISI441 des interconnecteurs ont subi un traitement thermique de 408 heures à 750°C. Les observations MEB réalisées sur ces échantillons indiquent qu'en présence d'interfaces AISI441, les échantillons évoluent vers des vitrocéramiques identiques aux vitrocéramiques obtenues après les traitements thermiques. Les observations MEB ont également montré la précipitation de la phase BaCrO<sub>4</sub> au point triple air/joint/interconnecteur pour tous les échantillons. Cependant, aucune analyse quantitative n'a pu être établie. La seconde observation majeure est la remarquable différence de porosité entre les différents échantillons. Il semble que les

pores formés réduisent en taille et augmentent en nombre avec le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui augmente.

Pour constater l'effective amélioration des performances d'étanchéité, des mesures complémentaires doivent être effectuées. Tout d'abord, pour réellement comparer les performances des nouveaux matériaux à celles de la solution de référence, ceux-ci devront être mis en forme à partir de barbotine. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, la granulométrie et le cycle thermique de mise en forme doivent être optimisés pour chacun d'entre eux. Des expériences de microscope à plateau chauffant (*Hot Stage Microscope, HSM* en anglais), permettront d'obtenir des données essentielles au second point, notamment les températures densification (début et fin) et la température de ramollissement (différent du ramollissement dilatométrique) [8, 36, 96, 146–148]. Ensuite, des mesures d'étanchéité permettront de comparer les performances des matériaux étudiés à celles du matériau de référence.

Enfin, des tests en conditions de fonctionnement (réelles ou simulées) permettraient de rendre compte des performances des nouveaux matériaux. Pour cela, l'utilisation de cellules simulant les conditions de fonctionnement (haute température, différence de potentiel, atmosphères H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>) sont déjà utilisées dans des travaux similaires [8, 33]. La réalisation d'électrolyseurs à petite échelle (quelques cellules électrochimiques empilées) permettrait également d'effectuer ces tests.



# 5

## Étude des verres d'aluminoborate d'alcalino-terreux

### Sommaire

---

5.1	Étude des verres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ( $\text{R} = \text{Ca ou Ba}$ ) . . . . .	171
5.1.1	Caractérisations chimiques et structurales . . . . .	171
5.1.2	Propriétés thermiques . . . . .	177
5.1.3	Analyses dilatométriques . . . . .	179
5.2	Étude des vitrocéramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ( $\text{R} = \text{Ca ou Ba}$ ) . . . . .	181
5.2.1	Structure et microstructure des vitrocéramiques . . . . .	182
5.2.1.1	Vitrocéramiques issues des verres BaBAI . . . . .	182
5.2.1.2	Vitrocéramiques issues des verres CaBAI . . . . .	189
5.2.1.3	Bilan . . . . .	195
5.2.2	Analyses dilatométriques . . . . .	198
5.2.2.1	Vitrocéramiques issues des verres BaBAI . . . . .	199
5.2.2.2	Vitrocéramiques issues des verres CaBAI . . . . .	200
5.2.2.3	Synthèse des résultats dilatométriques . . . . .	201
5.3	Test préliminaire de la durabilité chimique des verres . . . . .	201
5.3.1	Protocole mis en place . . . . .	202

## Chapitre 5 – Étude des verres d’aluminoborate d’alcalino-terreux

5.3.2 Analyse des pertes de masse . . . . .	202
5.4 Conclusion . . . . .	<b>205</b>

---

L'

objectif de ce chapitre est d'évaluer les verres d'aluminoborates d'alcalino-terreux dans l'optique de leur application en tant que joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température. Pour cela, les verres sélectionnés sont élaborés et leurs propriétés, telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et le coefficient d'expansion thermique (CET), sont caractérisées.

Ensuite, le comportement en température de ces verres est caractérisé afin d'évaluer la stabilité de leurs propriétés aux températures de fonctionnement des EHT (700 - 850°C). Pour cela, les verres élaborés sont traités thermiquement à différentes températures, en s'appuyant sur les données acquises par analyse thermique différentielle (ATD). La structure et la microstructure des matériaux obtenus sont étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons-X (DRX). Les variations de coefficients d'expansion thermique des matériaux sont rapportées et reliées à l'évolution de la microstructure obtenue suite aux traitements thermiques.

Enfin, d'après les observations effectuées lors des travaux, les verres et vitrocéramiques montrent une faible durabilité chimique face à l'eau. Pour compléter ces observations qualitatives, un test préliminaire de lixiviation est conduit sur des échantillons monolithiques de matériaux vitreux.

## 5.1 Étude des verres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (R = Ca ou Ba)

### 5.1.1 Caractérisations chimiques et structurales

Les compositions nominales choisies dans le [Chapitre 2](#) sont rappelées dans le [Tableau 5.1](#). Les verres sont nommés : "BaBAL" pour les verres du système  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  et "CaBAL" pour les verres du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , suivi des proportions en oxyde d'alcalino-terreux (BaO ou CaO), de sesquioxide de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de la composition nominale visée.

Les matériaux élaborés selon le protocole décrit dans le [Chapitre 3](#) sont transparents et laissent entrevoir une teinte légèrement marron ([Figure 5.1](#)). Cette teinte est due à la proportion de baryum contenue dans les matériaux [123].

**Tableau 5.1:** Composition en oxydes (visée et analysée par EPMA) et densité des verres préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  ( $\text{R} = \text{Ca}$  ou  $\text{Ba}$ ).

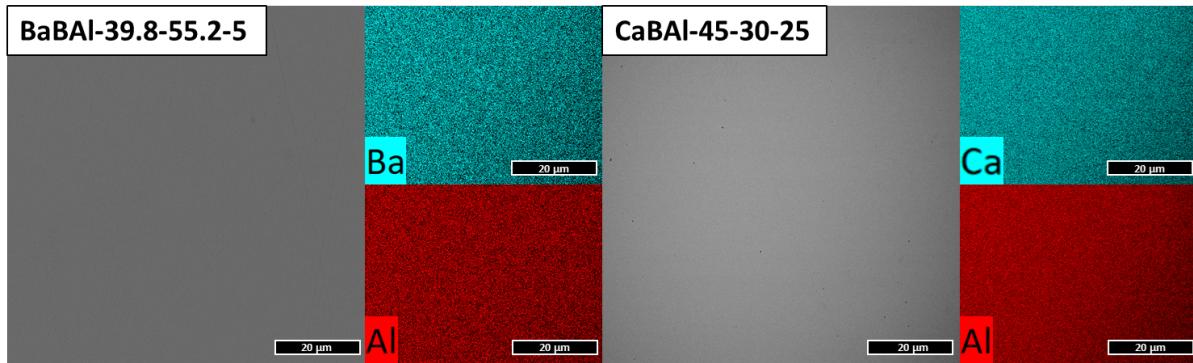
Nom du verre	Composition en oxyde (%molaire)				Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
	BaO	CaO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
<b>BaBAL-39.8-55.2-5</b>	Visée	39.8	-	55.2	5
	Analysée	<b><math>39.6 \pm 0.4</math></b>	-	<b><math>55.1 \pm 0.3</math></b>	<b><math>5.3 \pm 0.1</math></b>
<b>BaBAL-40-35-25</b>	Visée	40	-	35	25
	Analysée	<b><math>39.9 \pm 0.4</math></b>	-	<b><math>35.2 \pm 0.5</math></b>	<b><math>24.8 \pm 0.2</math></b>
<b>BaBAL-45-30-25</b>	Visée	45	-	30	25
	Analysée	<b><math>45.0 \pm 0.2</math></b>	-	<b><math>30.1 \pm 0.2</math></b>	<b><math>24.9 \pm 0.1</math></b>
<b>CaBAL-45-30-25</b>	Visée	-	45	30	25
	Analysée	-	<b><math>46.0 \pm 0.5</math></b>	<b><math>30.2 \pm 0.6</math></b>	<b><math>23.8 \pm 0.3</math></b>
<b>CaBAL-45-45-10</b>	Visée	-	45	45	10
	Analysée	-	<b><math>44.8 \pm 0.4</math></b>	<b><math>44.6 \pm 0.5</math></b>	<b><math>10.6 \pm 0.4</math></b>
<b>CaBAL-50-35-15</b>	Visée	-	50	32	25
	Analysée	-	<b><math>51.4 \pm 0.6</math></b>	<b><math>33.0 \pm 0.5</math></b>	<b><math>15.6 \pm 0.2</math></b>

**Figure 5.1:** Photographie d'un échantillon de verre CaBAL-45-30-25.

Les échantillons ont été analysés par MEB-EDS et microsonde (EPMA) afin de vérifier l'homogénéité de ces verres ainsi que leurs compositions (Tableau 5.1). Ces compositions sont proches des compositions visées. Les masses volumiques des verres BaBAL sont plus élevées que celles des verres CaBAL. Pour un verre contenant les mêmes proportions d'oxydes, la substitution de BaO par CaO diminue la masse volumique du matériau (Tableau 5.1). Cela s'explique par la masse molaire de CaO qui est plus faible que celle de BaO : les verres BaBAL-45-30-25 et CaBAL-45-30-25 ont des masses volumiques respectivement, de  $3.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et de  $2.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

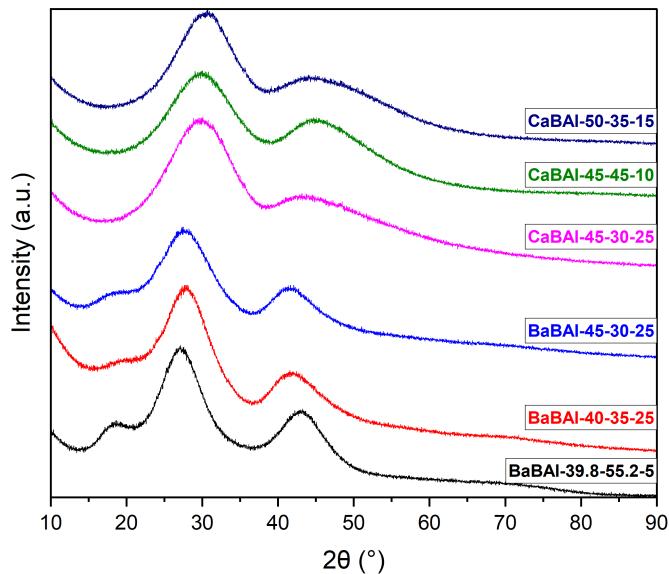
La Figure 5.2 montre des clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et une cartographie

élémentaire de deux verres élaborés. Ces images montrent l’homogénéité des matériaux puisqu’aucun contraste chimique n’est détecté.



**Figure 5.2:** Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et cartographie élémentaire (Ba, Ca et Al) de deux verres préparés : BaBAI-39.8-55.2-5 (à gauche) et CaBAI-45-30-25 (à droite).  
Échelle = 20 μm.

Le caractère amorphe des matériaux élaborés est également vérifié par diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre. L’absence de pics de diffraction permet de conclure à l’absence de cristaux dans les échantillons (Figure 5.3).

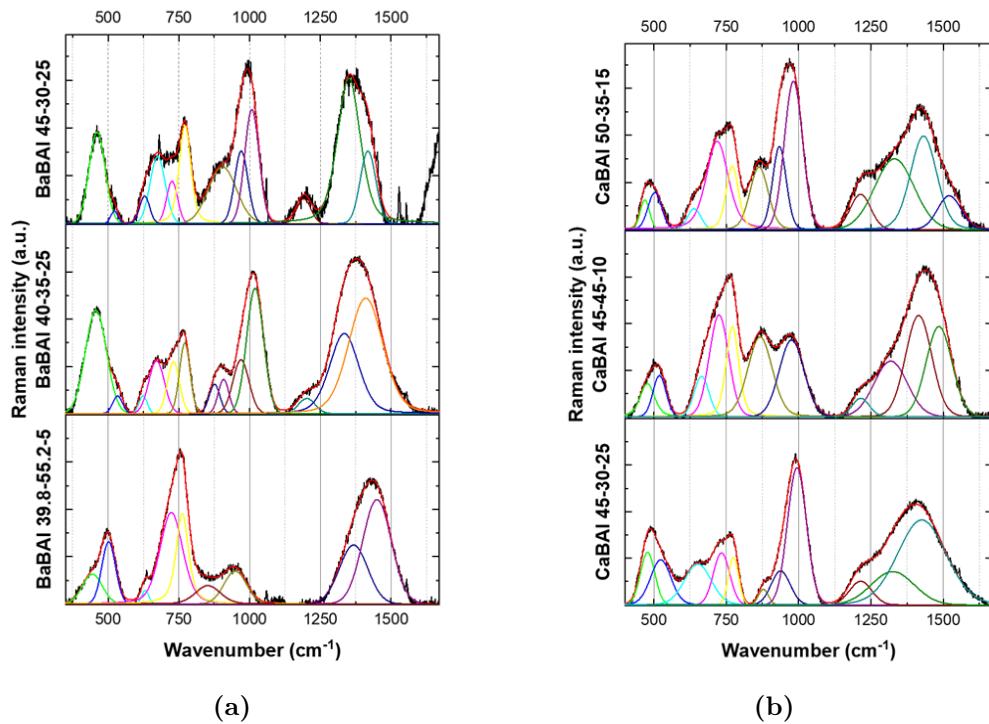


**Figure 5.3:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des verres BaBAI et CaBAI.

Afin d’acquérir des informations sur la structure des verres élaborés, ceux-ci sont analysés par spectroscopie Raman. La poudre de chaque verre est analysée et le spectre résultant est décomposé afin d’identifier de potentielles contributions superposées (Figure 5.4). L’identification des bandes Raman dans les verres d’aluminoborates et leurs unités structurales assignées sont synthétisées

dans le [Tableau 5.2](#) et le [Tableau 5.3](#). Les unités structurales formatrices de réseau dans les verres de borates sont nombreuses, on peut citer les groupes : diborate ( $B_4O_7^{2-}$ ), meta- et pentaborate ( $B_5O_8^-$ ), triborate ( $B_3O_5^-$ ), tetraborate ( $B_8O_{13}^{2-}$ ), orthoborate ( $BO_3^{3-}$ ) [149].

Les spectres Raman des verres BaBAL et CaBAL présentent des similarités dans les décompositions qui en sont faites. Lorsque le taux d’ $Al_2O_3$  augmente dans les verres, la bande aux alentours de 500 - 530  $cm^{-1}$  diminue en intensité. En parallèle, la bande à 460  $cm^{-1}$ , correspondant à la formation d’espèces  $AlO_4^-$  dans le verre, augmente. Dans cette région de longueur d’onde, les vibrations d’elongation symétrique des unités  $BO_4$  peuvent également être détectées [kumaryadav\_review\_2015].



**Figure 5.4:** Décomposition des spectres Raman pour les verres (a) BaBAL et (b) CaBAL. Les lignes en tirets servent de guides visuels.

Les bandes à  $\sim 630$  -  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $730$  -  $760\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d’étirement des liaisons B-O-B dans les anneaux metaborates et aux vibrations symétriques des anneaux à 6 groupes, avec un groupe  $BO_4$  tétraédrique ou deux groupes  $BO_4$ . Pour des fréquences plus élevées, les bandes à  $870$  -  $880\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons B-O- des unités orthoborates. Les bandes autour de  $970\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux liaisons Al-O-B du réseau vitreux des aluminoborates. Enfin, les bandes autour de  $1200$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  sont des indicateurs de la présence de liaisons B-O- dans des unités pyroborates et anneaux/chaîne de groupes metaborates [kumaryadav\_review\_2015].

**Tableau 5.2:** Fréquence et intensité des bandes Raman issues de la décomposition des spectres Raman des verres BaAl.

BaAl-39.8-55.2-5				BaAl-40-35-25				BaAl-45-30-25				Identification bande Raman			
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)										
443	1623	457	8518	461	4393							Combinaison des vibrations d'étirements symétriques d'unité BO <sub>4</sub> isolées			
502	3478	534	1450	522	591							Étirement des liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub>			
631	844	624	1461	329	1328							Formation d'espèces AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
-	-	671	4348	675	3220							Liaisons B–O–B dans des anneaux d'unités metaborates			
722	4992	731	4274	726	2039							Étirement des liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub>			
762	4571	771	5797	772	4724							Vibrations d'agitation symétrique des anneaux à 6 membres avec une ou deux unités BO <sub>3</sub> remplacées par des unités BO <sub>4</sub>			
867	1274	876	2416	-	-							Anneaux B–O–B avec des unités BO <sub>4</sub>			
-	-	908	2821	904	2731							Élongation des liaisons B–O–B, anneaux contenant une unité BO <sub>4</sub> (pentaborate)			
954	1200	980	4440	971	3490							(di-triborates, triborates, tetraborates, pentaborates)			
-	-	1019	10352	1008	5495							Vibrations d'agitation symétrique des anneaux à 6 unités avec une unité BO <sub>4</sub> tétraédrique			
-	-	1202	1247	1192	1195							(triborate, tetraborate ou pentaborate)			
1384	4236	1335	6612	1351	6992							Anneaux à 6 membres avec une unité BO <sub>4</sub> (groupes tri-, tétra- ou pentaborate) et anneaux à 6 membres avec deux unités BO <sub>4</sub> (groupes di-tri ou di-pentaborate)			
1459	4513	1410	9542	1418	3493							Liaisons B–O– dans les unités orthoborate			
												Liaisons Al–O–B dans le réseau aluminoborate			
												Liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub>			
												Vibrations d'étirement des liaisons B–O– dans les chaînes et anneaux d'unités pyroborate			
												Vibrations d'étirement des liaisons B–O– dans les unités metaborate			

**Tableau 5.3:** Fréquence et intensité des bandes Raman issues de la décomposition des spectres Raman des verres CaBAI.

CaBAI-45-30-25				CaBAI-45-45-10				CaBAI-50-35-15				Identification bande Raman			
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (u.a.)										
479	5279	478	1780	469	1946							Combinaison des vibrations d'étirements symétriques d'unité BO <sub>4</sub> isolées			
524	4541	519	2210	503	2428							Étirement des liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub> Formation d'espèces AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
652	4114	665	2164	639	1370							Liaisons B–O–B dans des anneaux d'unités métaborates			
734	5248	725	5477	719	5810							Étirement des liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub> Vibrations d'agitation symétrique des anneaux à 6 membres avec une ou deux unités BO <sub>3</sub> remplacées par des unités BO <sub>4</sub>			
775	4762	772	4844	771	4177							Anneaux B–O–B avec des unités BO <sub>4</sub> Anneaux contenant une unité BO <sub>4</sub> (pentaborate)			
879	1569	867	4293	863	4105							Élongation des liaisons B–O–B, anneaux contenant des unités BO <sub>4</sub> (di-triborates, triborates, tetraborates, pentaborates)			
938	3415	-	4127	934	5455							Vibrations d'agitation symétrique des anneaux à 6 unités avec une unité BO <sub>4</sub> tétraédrique			
995	13827	976	2989	982	9769							(triborate, tetraborate or pentaborate)			
1215	2373	1215	5453	1215	2313							Anneaux à 6 membres avec une unité BO <sub>4</sub> (groupes tri-, tétra- ou pentaborate) et anneaux à 6 membres avec deux unités BO <sub>4</sub> (groupes di-tri ou di-pentaborate)			
1326	3349	1319	4849	1332	4649							Liaisons B–O– dans les unités orthoborate			
1426	8559	1415	990	1432	6151							Liaisons Al–O–B dans le réseau aluminoborate			
-	-	1486	-	1521	2217							Liaisons B–O–B dans les unités BO <sub>4</sub>			

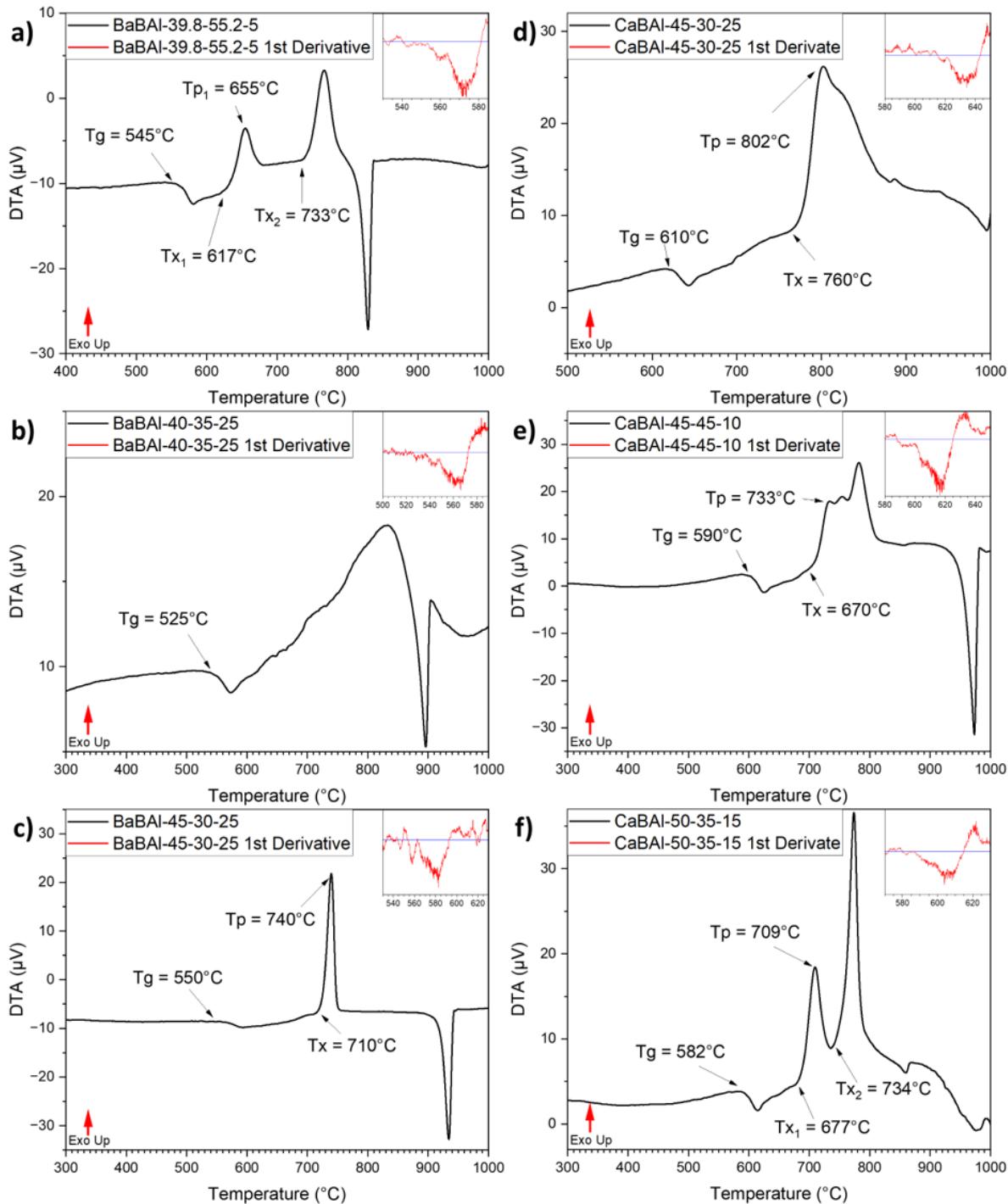
### 5.1.2 Propriétés thermiques

Les verres sont analysés par analyse thermique différentielle (ATD) de poudre de distribution granulométrique contrôlée (20 - 40 µm). Les thermogrammes sont présentés sur la [Figure 5.5](#). Les températures caractéristiques des verres ( $T_g$ ,  $T_{x1}$ ,  $T_p$ ) sont rapportées dans le [Tableau 5.4](#). Ces températures correspondent à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de début de cristallisation ( $T_x$ ) et la température du pic de cristallisation ( $T_p$ ).

**Tableau 5.4:** Températures caractéristiques des verres BaBAL et CaBAL déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . *ND* = Non déterminé

Nom du verre	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{x1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$(T_{x1}-T_g)$ ( $^\circ\text{C}$ )
BaBAL-39.8-55.2-5	545	617	655	77
BaBAL-40-35-25	525	<i>ND</i>	<i>ND</i>	<i>ND</i>
BaBAL-45-30-25	550	710	740	160
CaBAL-45-30-25	610	760	802	150
CaBAL-45-45-10	588	670	733	82
CaBAL-50-35-15	582	677	709	95

Chaque matériau élaboré montre une température de transition vitreuse, visuellement identifiée par un petit épaulement endothermique sur les courbes ATD (thermogrammes). Les verres CaBAL ont des  $T_g$  plus élevées que les verres BaBAL. Ceci s'explique par la taille du cation qui diminue de Ba à Ca [16]. A part pour le verre BaBAL-40-35-25, les thermogrammes font apparaître d'intenses pics exothermiques. Ces signaux sont associés à la cristallisation des poudres analysées. Les courbes ATD des verres BaBAL-39.8-55.2-5 et CaBAL-50-35-15 ont pour leur part deux pics exothermiques bien distincts ( $T_{x1}$  et  $T_{x2}$  sur la [Figure 5.5](#)) à 617°C et 733°C pour l'un et, à 677°C et 734°C pour l'autre. La courbe ATD du verre BaBAL-45-30-25 montre un signal exothermique très intense à 710°C. Pour les verres CaBAL-45-30-25 et CaBAL-45-45-10, le pic de cristallisation n'est pas bien défini. Le signal est probablement issu de la convolution de plusieurs pics exothermiques proches. Ces pics sont repérables grâce à l'épaulement du pic sur le thermogramme du verre CaBAL-45-30-25 et, aux trois maxima locaux sur celui du verre CaBAL-45-45-10. Ces phénomènes exothermiques se produisent dans la gamme de température de fonctionnement des électrolyseurs haute température. La nature et l'influence de ces phénomènes sur les propriétés des matériaux seront donc étudiés (paragraphe 5.2).



**Figure 5.5:** Courbes ATD des verres préparés : a) BaAl-39.8-55.2-5, b) BaAl-40-35-25, c) BaAl-45-30-25, d) CaAl-45-30-25, e) CaAl-45-45-10 et f) CaAl-50-35-15.

La différence ( $T_x - T_g$ ) a été introduite par Dietzel [150] comme critère de stabilité thermique d'un verre. Un verre dit thermiquement "stable" présente une valeur de ( $T_x - T_g$ ) élevée. Par comparaison, les verres d'un même système sont plus stables lorsqu'ils se trouvent éloignés des bords du domaine

vitreux et ont donc une valeur de ( $T_x - T_g$ ) plus élevée qu'un verre au bord de ce domaine vitreux. Les valeurs de ( $T_{x1} - T_g$ ) des verres élaborés sont rapportées dans le [Tableau 5.4](#). Les verres BaBAL-45-30-25 et CaBAL-45-30-25 présentent une valeur remarquablement haute (respectivement, 160°C et 150°C) pour des verres proches des limites du domaine vitreux rapporté (voir paragraphe [2.8.2](#)). Ces valeurs sont en moyenne deux fois plus basses pour les autres verres préparés (autour de 80°C).

### 5.1.3 Analyses dilatométriques

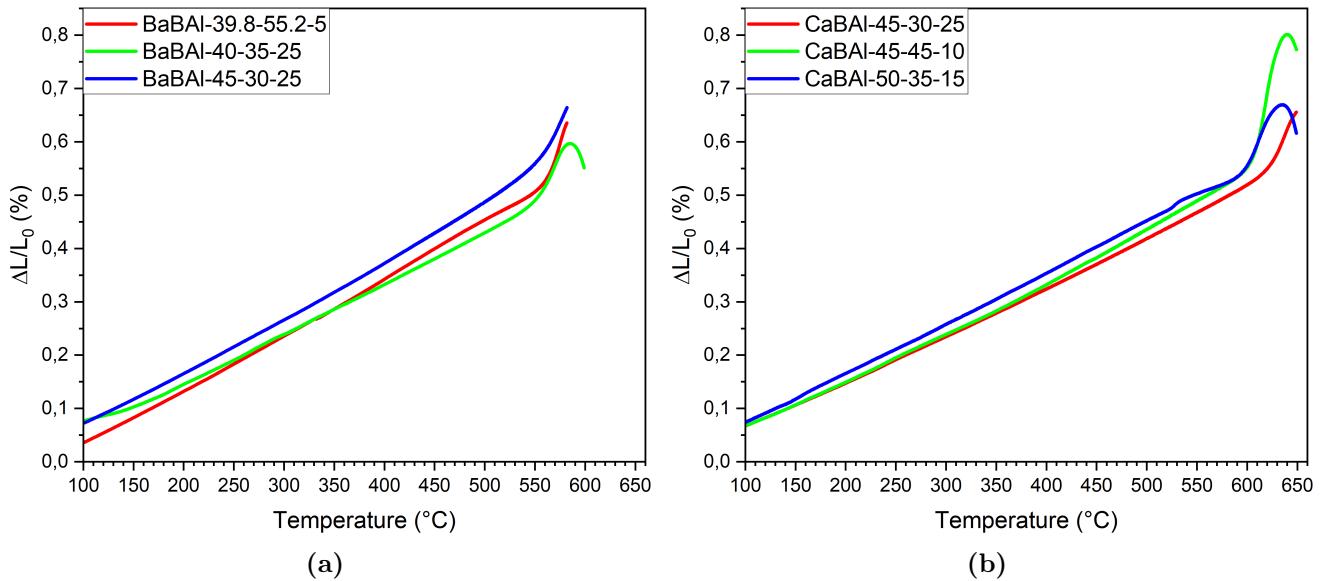
Les dilatogrammes des verres sont présentées sur la [Figure 5.6](#). Les valeurs de  $T_{gd}$ ,  $T_{sd}$  et  $CET_{300-400^\circ C}$ , issues de l'exploitation des dilatogrammes sont rapportées dans le [Tableau 5.5](#). Les valeurs de température de transition vitreuse mesurées par dilatométrie varient en suivant la même tendance que celles mesurées par ATD : les  $T_{gd}$  des verres CaBAL sont plus élevées que celles des verres BaBAL. Cependant, les valeurs mesurées par ces deux techniques ne sont pas identiques. Ces différences sont dues aux méthodes de caractérisation : une mesure dilatométrique renseigne sur l'aspect cinétique du phénomène de transition vitreuse, alors qu'une mesure par ATD renseigne sur l'aspect thermodynamique de ce phénomène [117]. Les verres BaBAL ont des  $CET_{300-400^\circ C}$  supérieurs à ceux des verres CaBAL. Le fait que l'intensité de champ de force de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  soit supérieure à celle de l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  explique ce résultat [13, 16, 151].

**Tableau 5.5:** Valeurs de  $T_{gd}$ ,  $T_{sd}$  et  $CET_{300-400^\circ C}$  des verres BaBAL et CaBAL déterminées par dilatométrie. Les températures sont données avec  $\pm 5^\circ \text{C}$  d'incertitude. Les CET mesurés sont donnés avec  $\pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  d'incertitude.

Verre	$T_{gd}$ (°C)	$T_{sd}$ (°C)	$CET_{300-400^\circ C}$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<b>BaBAL-39.8-55.2-5</b>	562	> 580	10.6
<b>BaBAL-40-35-25</b>	558	594	9.4
<b>BaBAL-45-30-25</b>	557	> 580	10.6
<b>CaBAL-45-30-25</b>	623	> 650	8.9
<b>CaBAL-45-45-10</b>	606	639	9.3
<b>CaBAL-50-35-15</b>	600	635	9.6

Les limitations techniques de l'appareil de mesure ne permettent pas un arrêt automatique de la mesure après détection de la température de ramollissement. Cette automatisation permet d'éviter que l'échantillon ne flue dans l'appareil si la mesure dépasse la température de ramollissement dilatométrique. Ainsi, toutes les températures de ramollissement dilatométrique des verres n'ont pas été atteintes, afin de conserver l'intégrité de l'appareil de mesure. On remarque cependant que les verres CaBAL ont également des  $T_{sd}$  plus élevées que celles des verres au baryum, ce qui

cohérent avec les valeurs de  $T_{gd}$  mesurées.



**Figure 5.6:** Dilatograms des verres (a) BaBAI et (b) CaBAI

La valeur de  $CET_{300-400^\circ\text{C}}$  la plus élevée est atteinte par le verre BaBAI-39.8-55.2-5 ( $10.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) et la plus faible par le verre CaBAI-45-30-25 ( $8.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). L’ensemble des résultats est en accord avec les données extraites de la littérature, à l’exception des verres BaBAI-40-35-25 et CaBAI-45-45-10 dont le  $CET_{300-400^\circ\text{C}}$  mesuré diffère respectivement, de 1 et de  $0.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  avec les données des précédentes études [12, 13]. Le  $CET_{300-400^\circ\text{C}}$  du verre CaBAI-45-30-25 n’avait pas été rapporté dans les études citées. La valeur de ce  $CET_{300-400^\circ\text{C}}$  semble suivre la tendance générale d’évolution de CET de cette famille de verre. Les verres CaBAI ont des CET légèrement sous la gamme de CET établie par le cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ).

Les travaux de *Klyuev et Pevzner* [12] ont porté sur l’influence de la composition de verres d’aluminoborate de baryum sur leur CET et leur température de transition vitreuse. Leur étude a montré que pour un rapport  $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  donné, l’ajout d’ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la composition réduit la valeur du CET. De plus, pour un taux constant d’ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la valeur de CET augmente avec le rapport  $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ . En comparant les verres BaBAI-40-35-25 et BaBAI-45-30-25 (taux d’ $\text{Al}_2\text{O}_3$  constant), le CET du premier verre devrait être plus faible que celui du second car son rapport  $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  est plus faible (respectivement, 1.14 et 1.50). Les mesures effectuées confirment cette tendance. Pour le verre BaBAI-39.8-55.2-5, en prenant en compte sa faible proportion en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et son faible rapport  $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  (0.72), son CET devrait être plus élevé que celui des deux premiers verres. Ici encore, les valeurs mesurées dans notre étude sont en accord avec cette tendance.

Le même comportement a été décrit pour les verres d'aluminoborate de calcium. Dans notre cas, la comparaison de nos différents verres est plus compliquée : en effet il n'y a pas deux verres avec un taux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  équivalent et les rapports  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  sont supérieurs à 1. Ce domaine de composition n'a pas été étudié par les auteurs. Cependant, l'évolution des CET mesurés semble suivre les mêmes tendances que décrites dans les précédentes études de *Klyuev et Pevzner* [13].

## 5.2 Étude des vitrocéramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ( $\text{R} = \text{Ca}$ ou $\text{Ba}$ )

D'après les données obtenues par ATD, les verres subissent des changements structuraux (signalés par les pics exothermiques sur la Figure 5.5). Afin de caractériser ces phénomènes exothermiques et leur impact sur les matériaux (microstructure et propriétés dilatométriques), les verres sont traités thermiquement sous forme de poudre de distribution granulométrique contrôlée (20 - 40  $\mu\text{m}$ ). Deux échantillons subissent chacun un traitement thermique distinct pendant 1 h :

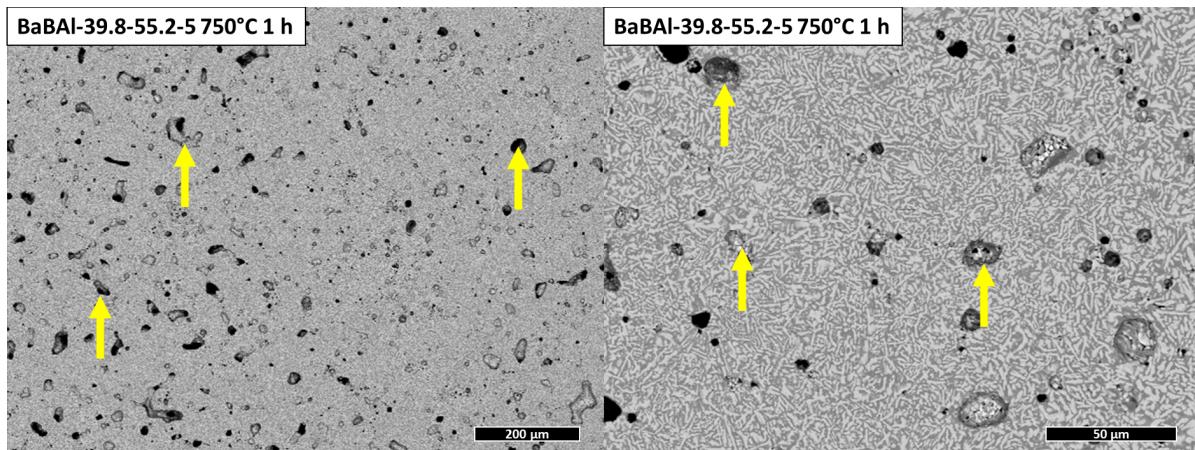
- le premier à  $T_{x1}$ , température de début du premier pic de cristallisation (déterminée par ATD) ;
- le second à 750°C, température moyenne de fonctionnement des EHT.

A noter que tous les échantillons préparés par traitement thermique sur poudre sont opaques et présentent une couleur blanchâtre (Figure 5.7). Les échantillons traités thermiquement sont nommés "vitrocéramique", bien qu'ils puissent potentiellement se révéler de nature céramique (absence de phase amorphe). La nomenclature des échantillons est constituée de la juxtaposition du nom du verre initial et du traitement thermique subi.



**Figure 5.7:** Photographie de l'échantillon de poudre de verre CaBAL-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 750°C.

Les échantillons de poudre traités thermiquement subissent un frittage en flux visqueux qui peut se révéler incomplet. Ceci produit des échantillons dans lesquels il reste une porosité résiduelle. Dans notre cas, les matériaux ne sont pas totalement frittés ([Figure 5.8](#)) ; la cristallisation est également responsable du mauvais frittage des grains de poudre de verre [61, 64].



**Figure 5.8:** Clichés MEB-BSE de la vitrocéramique BaBAI-39.8-55.2-5 après un traitement thermique de 1 h à 750°C. Les flèches jaunes indiquent des pores. Échelle = 200 µm (à gauche). Échelle = 50 µm (à droite).

## 5.2.1 Structure et microstructure des vitrocéramiques

### 5.2.1.1 Vitrocéramiques issues des verres BaBAI

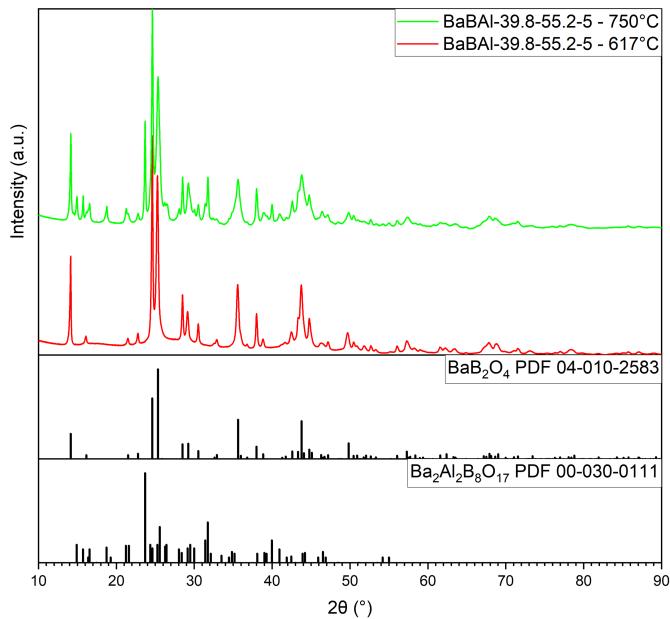
Les  $T_{x1}$  des verres BaBAI sont rappelées dans le [Tableau 5.6](#).

**Tableau 5.6:** Températures de début ( $T_{x1}$ ) et de pic ( $T_p$ ) du premier pic de cristallisation des verres BaBAI déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . *ND* = Non déterminée

Nom du verre	$T_{x1}$ (°C)	$T_p$ (°C)
BaBAI-39.8-55.2-5	617	655
BaBAI-40-35-25	<i>ND</i>	<i>ND</i>
BaBAI-45-30-25	710	740

Le diagramme de diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre de l'échantillon BaBAI-39.8-55.2-5 traité thermiquement à 617°C pendant 1 h ([Figure 5.9](#)) permet d'indexer une unique phase cristalline :  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (PDF 04-010-2583). L'échantillon traité thermiquement à 750°C quant à lui nécessite l'indexation d'une seconde phase cristalline, en plus de la phase  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (PDF 04-010-2583), afin de complètement décrire l'échantillon : il s'agit de la phase cristalline  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{B}_8\text{O}_{17}$ .

(PDF 00-030-0111).

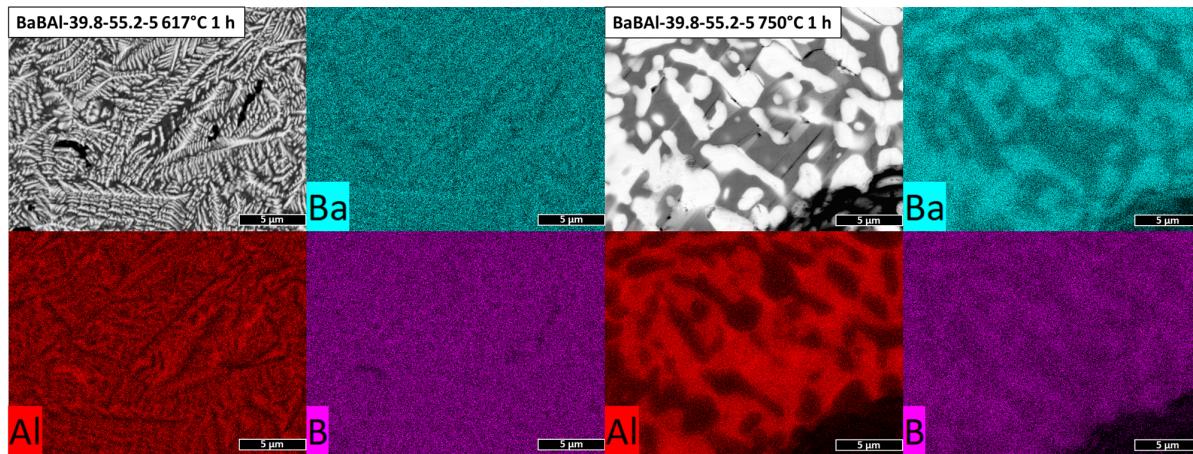


**Figure 5.9:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons BaBAI-39.8-55.2-5 traités thermiquement 1 h à 617°C (rouge) et 750°C (vert).

Les clichés MEB-BSE et la cartographie élémentaire de l’échantillon BaBAI-39.8-55.2-5 traité thermiquement 1 h à 617°C (Figure 5.10) permettent d’observer une croissance dendritique des cristaux (phase blanche). La cartographie élémentaire révèle que cette phase blanche est riche en baryum et que la phase autour (grise) est riche en aluminium. Ces observations corroborent l’identification de la phase cristalline BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 04-010-2583) qui ne contient pas d’aluminium. La phase riche en aluminium est probablement une phase vitreuse résiduelle présente en faible quantité, ce qui expliquerait qu’elle n’est pas détectée en DRX. Les cristaux de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont quant à eux très fins (< 1 µm), mais forment des structures très allongées de 10 µm de long, voire plus.

Le second échantillon, traité thermiquement à 750°C, possède une microstructure bien différente. Il comporte 3 domaines distincts. La cartographie élémentaire permet de constater que la phase blanche est riche en baryum et en bore. Une deuxième phase (gris-clair) est riche en aluminium et moins enrichie en baryum que la première (Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (PDF 00-030-0111)). Enfin, il y a une troisième phase (gris-foncé) qui est riche en aluminium et semble englober les deux autres phases (probablement une matrice vitreuse). La cartographie élémentaire supporte l’identification des phases cristallines obtenue par DRX. On remarque que les cristaux blancs (BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sont plus larges que dans le premier échantillon, et qu’ils n’ont pas crû de façon dendritique. Cette différence

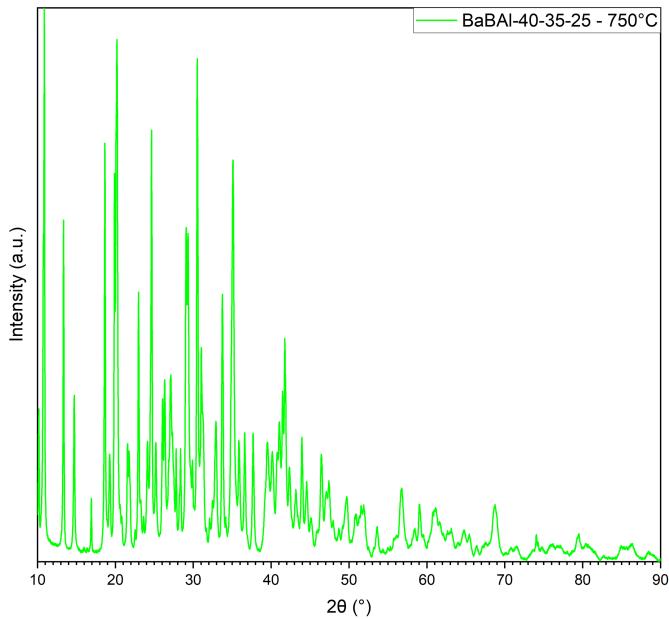
peut être due à la plus faible température de traitement thermique du premier échantillon ( $617^{\circ}\text{C}$ ), ce qui implique une plus faible diffusion atomique et ainsi, une croissance dendritique des cristaux.



**Figure 5.10:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons BaBAI-39.8-55.2-5 traités thermiquement 1 h à  $617^{\circ}\text{C}$  (gauche) et  $750^{\circ}\text{C}$  (droite). Échelle = 5 μm.

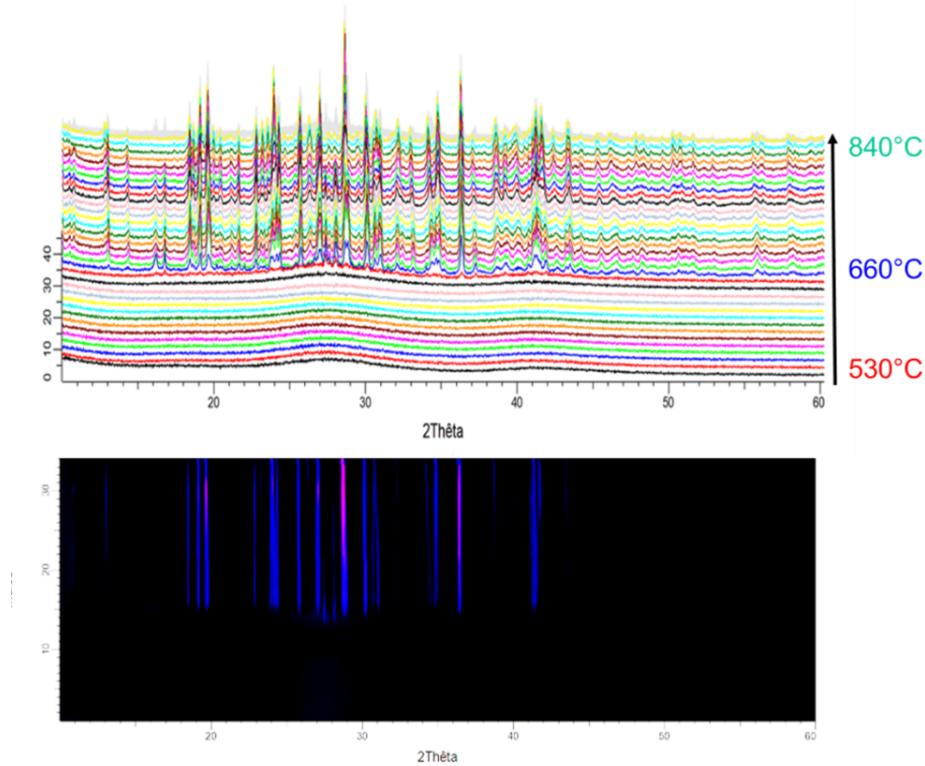
Le verre BaBAI-40-35-25 ne présente pas de pic exothermique bien défini sur sa courbe ATD (Figure 5.5). Ainsi, une  $T_x$  n'a pas pu être déterminée et c'est pourquoi seulement un échantillon vitrocéramique a été préparé par traitement thermique à  $750^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h. Le diagramme de diffraction des rayons-X de l'échantillon montre un très grand nombre de pics de diffraction (Figure 5.11). Cependant, aucune indexation satisfaisante de ces pics n'a pu être réalisée. Même en incluant jusqu'à huit phases cristallines, certains pics de diffraction restent non-indexés et les phases proposées ne correspondent pas de façon satisfaisante.

Le logiciel *Factstage*<sup>©</sup> permet de réaliser des calculs thermochimiques à l'aide des bases de données disponibles et servant, entre autres, à déterminer la nature et la fraction de phases à l'équilibre lors du refroidissement d'une fonte d'oxydes par exemple [152]. En utilisant ce logiciel comme outil pour la détermination des phases à l'équilibre à  $750^{\circ}\text{C}$ , trois phases cristallines sont proposées : BaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Ba<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Aucune de ces phases, seule ou en association, ne convient à une indexation satisfaisante du diagramme de diffraction. L'hypothèse émise est la présence d'une nouvelle phase cristalline, qui n'a pas encore été décrite. La résolution de la structure de cette potentielle nouvelle phase cristalline n'a pas été abordée dans le cadre de ces travaux de thèse.



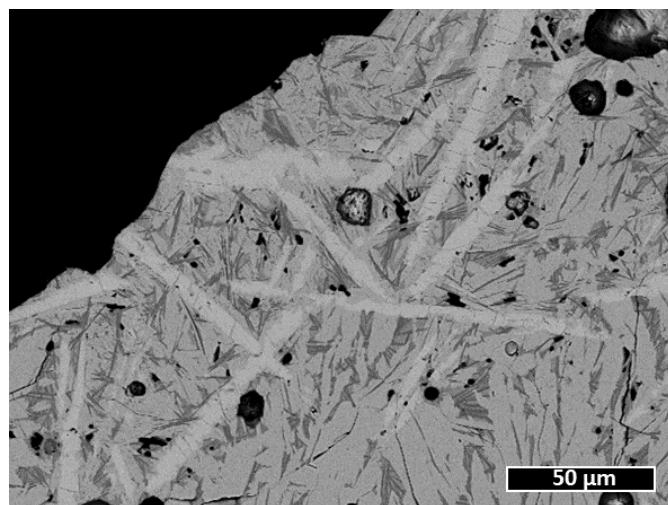
**Figure 5.11:** Diagramme de diffraction des rayons-X sur poudre de l'échantillon BaBAI-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C.

Afin d'identifier la ou les phases cristallines à mesure qu'elle(s) précipite(nt) dans l'échantillon, des analyses de DRX en température (VT-DRX) ont été réalisées. Le programme consistait à chauffer l'échantillon à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la  $T_g$  (525°C) du verre et ensuite, effectuer des acquisitions d'une heure tous les 10°C. Cette expérimentation nous a permis de constater que les pics observés en DRX en température sont différents de ceux observés sur l'échantillon vitrocéramique préparé. De plus, les premiers pics de cristallisation apparaissent à 660°C et n'évoluent que peu au cours du traitement thermique sauf en intensité, ce qui témoigne d'une augmentation de la taille/proportion massique des cristaux dans l'échantillon (Figure 5.12). L'apparition et le maintien des pics de diffraction en température semblent indiquer la cristallisation d'une phase unique. Cependant, l'indexation de ces diffractogrammes n'a pas été concluante non plus.



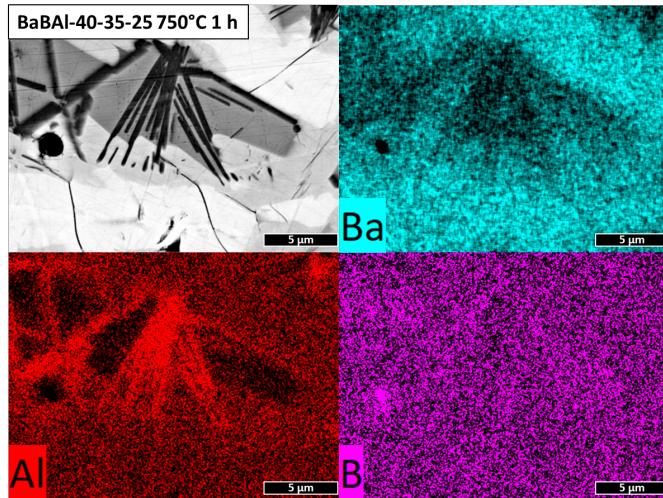
**Figure 5.12:** Diagrammes de diffraction des rayons-X en température du verre BaBAL-40-35-25 (haut). Représentation en 2D des diagrammes de diffraction des rayons-X en température du verre BaBAL-40-35-25 (bas).

L’analyse par MEB-BSE et MEB-EDS permet de voir que l’échantillon est multi-phasique ([Figure 5.13](#)). En effet, on peut distinguer quatre phases de diverses tailles et contrastes chimiques.



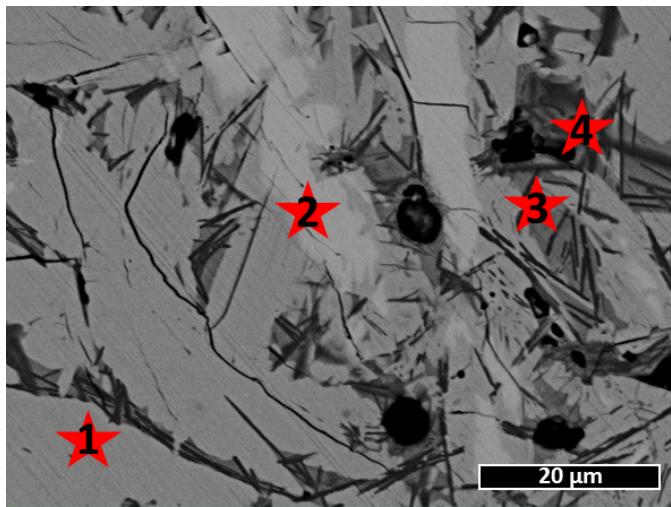
**Figure 5.13:** Cliché MEB-BSE de l’échantillon BaBAL-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. Échelle = 50  $\mu\text{m}$ .

La cartographie élémentaire de ce même échantillon à une échelle plus faible révèle que la phase noire en forme d'aiguilles est riche en aluminium et pauvre en baryum (Figure 5.14). La phase gris-foncé est appauvrie en aluminium. La cartographie montre également que les deux autres phases, gris-clair et blanche, sont riches en baryum, la blanche plus que la gris-clair. Ces phases semblent également contenir de l'aluminium, en tous cas, plus que la phase gris-foncé.



**Figure 5.14:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire de l'échantillon BaBAI-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C. Échelle = 5  $\mu\text{m}$ .

Des pointés EDS de quantification (Figure 5.15) révèlent que les phases sont toutefois assez proches en terme de composition chimique (Tableau 5.7). A noter que le bore est quantifié par différence à 100.



**Tableau 5.7:** Compositions issues des pointés EDS sur l'échantillon BaBAI-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C.

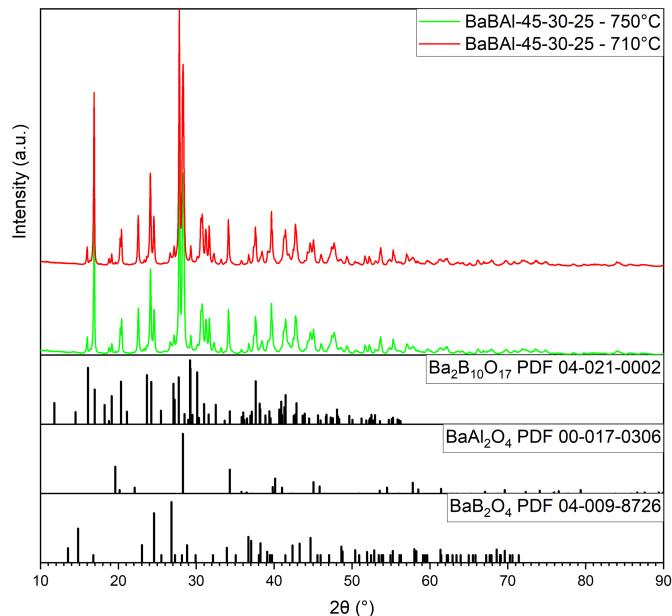
Pointé	Composition (%molaire)		
	BaO	$\text{B}_2\text{O}_3$ (Différence)	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	39.71	34.26	26.03
2	43.58	30.55	25.87
3	34.23	46.22	19.55
4	33.87	36.92	29.20

**Figure 5.15:** Pointés EDS sur l'échantillon BaBAI-40-35-25 traité thermiquement 1 h à 750°C.

Cet échantillon présente de nombreux pics de diffraction en DRX mais aucune phase cristalline ne

convient complètement à son indexation. La DRX en température permet de constater l'apparition de tous les pics de diffraction à la même température ( $660^{\circ}\text{C}$ ) ce qui semble témoigner de l'apparition d'une unique phase cristalline. Or, de multiples phases de compositions relativement proches sont clairement identifiées par MEB-EDS. D'autres caractérisations sont à envisager afin de mieux décrire la/les phases cristallines constitutives de cet échantillon : par exemple des analyses par microsonde de Castaing et par diffraction des électrons en 3 dimensions (3D - ED) [153].

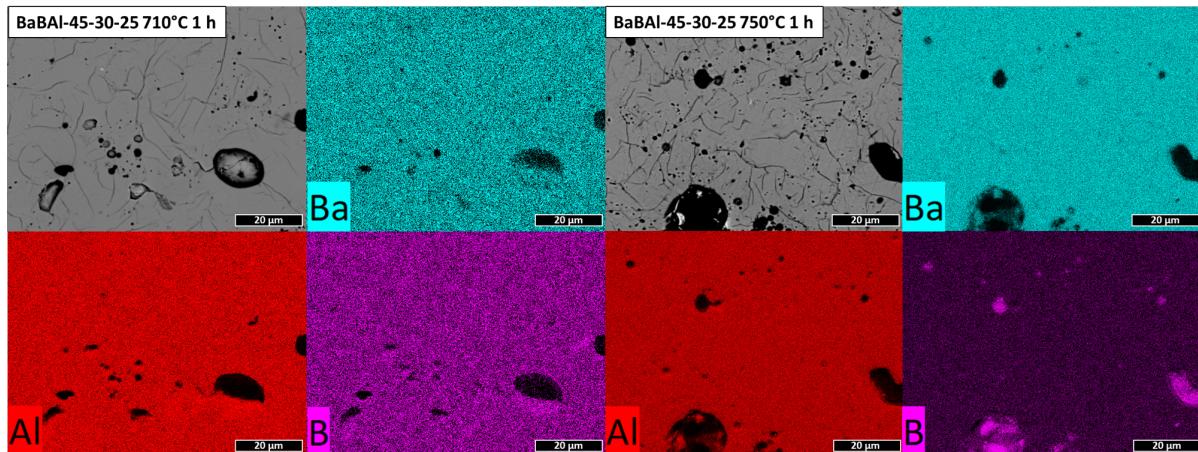
Le dernier verre, BaBAI-45-30-25, présente un seul pic exothermique très intense sur sa courbe ATD (Figure 5.5). L'analyse par DRX des échantillons de verre traités thermiquement à  $T_{x1} = 710^{\circ}\text{C}$  et  $750^{\circ}\text{C}$  révèle qu'ils sont quasiment identiques (Figure 5.16). L'indexation des pics de diffraction permet l'identification de 3 phases cristallines :  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 00-017-0306),  $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$  (PDF 04-024-0002) et  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (PDF 04-009-8726). Cependant, l'identification de la dernière phase n'est pas certaine car elle ne permet d'indexer que peu de pics de diffraction. Le caractère multi-phasique de l'échantillon est surprenant : en effet, l'unique pic exothermique de la courbe ATD de l'échantillon laissait penser qu'une seule phase cristalline précipiterait.



**Figure 5.16:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons BaBAI-45-30-25 traités thermiquement 1 h à  $710^{\circ}\text{C}$  (rouge) et  $750^{\circ}\text{C}$  (vert).

L'analyse MEB-BSE des vitrocéramiques est également différente de ce qui pouvait être attendu. En effet, aucun contraste chimique n'est visible sur les clichés MEB-BSE (Figure 5.17). La cartographie élémentaire ne donne pas plus d'indications car aucun contraste n'est observable. Cette homogénéité a également été observée à des grossissements plus élevés. L'absence de contraste entre les phases

$\text{BaB}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$  est compréhensible car ces phases sont constituées des mêmes oxydes en proportions proches. Un contraste chimique entre ces phases et la phase contenant de l'aluminium et pas de bore ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) devrait apparaître sur les clichés MEB-BSE. Ceci n'étant pas le cas, cette phase cristalline doit être présente en faibles proportions.



**Figure 5.17:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons BaBAI-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 710°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 20 µm.

Le **Tableau 5.8** synthétise les phases cristallines identifiées dans les échantillons vitrocéramiques issus des verres BaBAI. On remarque que les vitrocéramiques issues des verres BaBAI-39.8-55.5-5 et BaBAI-45-30-25 contiennent la phase  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  mais dont la maille cristalline diffère d'un échantillon à l'autre. Le verre dont la proportion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la plus faible (BaBAI-39.8-55.5-5) cristallise pour donner la phase avec la plus faible proportion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{B}_8\text{O}_{17}$ ). Enfin, les phases cristallines de l'échantillon vitrocéramique issu du verre BaBAI-40-35-25 restent à être identifiées malgré les analyses effectuées.

**Tableau 5.8:** Phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques issues des verres BaBAI.

Verre	Température de traitement thermique (°C)	Phases cristallines identifiées				
		$\text{BaB}_2\text{O}_4$ PDF (04-010-2583)	$\text{BaB}_2\text{O}_4$ PDF (04-009-8726)	$\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ PDF (04-021-0002)	$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{B}_8\text{O}_{17}$ PDF (00-030-0111)	$\text{BaAl}_2\text{O}_4$ PDF (00-017-0306)
BaBAI-39.8-55.5-5	617	X				
	750	X			X	
BaBAI-40-35-25	750	Phases cristallines non-identifiées				
BaBAI-45-30-25	710		X	X		X
	750		X	X		X

### 5.2.1.2 Vitrocéramiques issues des verres CaBAI

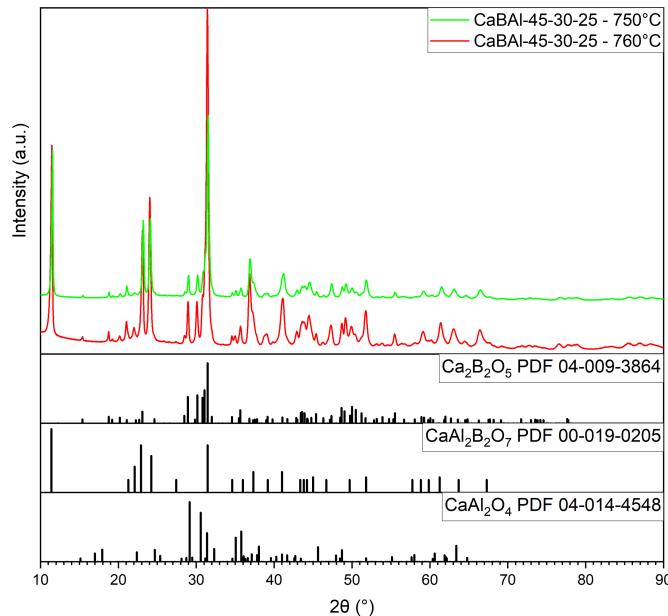
Dans le même but de description des phénomènes exothermiques détectés par les analyses thermiques différentielles des poudres de verres CaBAI, ces poudres sont également traitées thermiquement

à la température de début du premier pic de cristallisation ( $T_{x1}$ ) et, à la température moyenne de fonctionnement d'un électrolyseur haute température sur sa durée d'utilisation (750°C). Les  $T_{x1}$  des verres CaBAI sont rappelées dans le [Tableau 5.9](#).

**Tableau 5.9:** Températures de début ( $T_{x1}$ ) et de pic ( $T_p$ ) du premier pic de cristallisation des verres CaBAI déterminées par ATD. Les températures sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Nom du verre	$T_{x1}$ (°C)	$T_p$ (°C)
CaBAI-45-30-25	760	802
CaBAI-45-45-10	670	733
CaBAI-50-35-15	677	709

Les deux échantillons de verre du système CaBAI-45-30-25 ont été traités thermiquement à deux températures proches (750°C et 760°C). Des échantillons fortement ressemblant sont donc attendus. Les analyses par diffraction des rayons-X sur poudre permettent l'identification des phases  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  (PDF 04-009-3864),  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (PDF 00-019-0205) et  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 04-014-4548) pour les deux échantillons obtenus. Le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 1 h semble présenter un fond continu qui pourrait comprendre une légère contribution amorphe, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon traité thermiquement à 760°C.

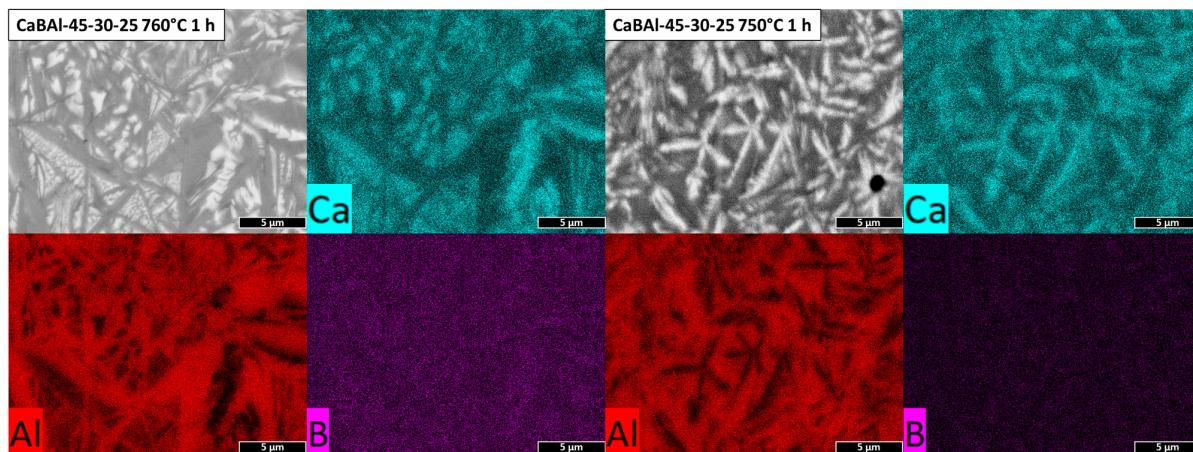


**Figure 5.18:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAI-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 760°C (rouge) et 750°C (vert).

L'échantillon traité thermiquement à 760°C ( $T_{x1}$  du verre) montre des phases bien différencierées sur les analyses MEB-EDS ([Figure 5.19](#)). On distingue deux phases : une grise et une gris-

clair. D'après la cartographie élémentaire, la phase grise est plus riche en aluminium et plus pauvre en calcium ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ou  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ). C'est l'inverse pour la phase gris-clair ( $\text{CaB}_2\text{O}_5$ ). La cartographie du bore n'est pas assez contrastée pour donner des informations. Ces analyses sont cohérentes avec les phases cristallines identifiées par DRX, malgré le nombre de phase observées.

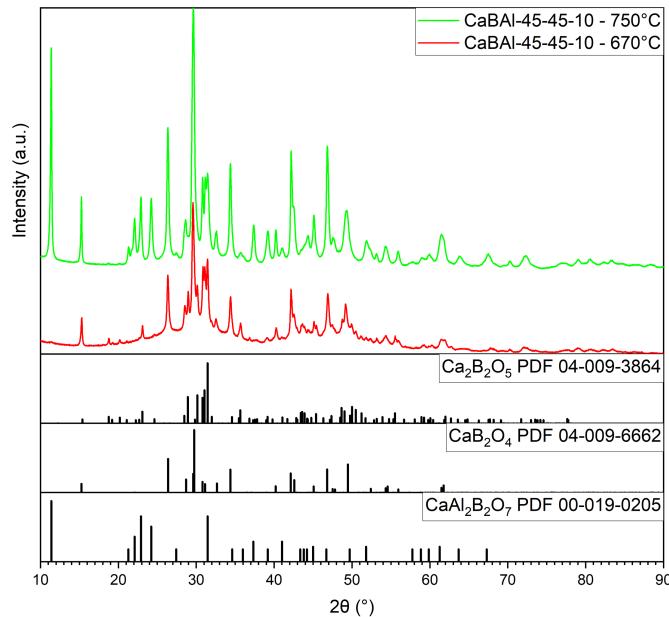
Le second échantillon vitrocéramique, traité thermiquement à 750°C pour sa part, montre une microstructure bien définie mais différente du premier échantillon. On distingue 3 phases : une phase blanche en forme d'étoiles semblables à des dendrites, et deux phases gris/gris-foncé entourant la première. La différence entre les deux dernières est difficile à faire. La cartographie élémentaire indique que les phases gris/gris-foncé sont plus riches en aluminium et plus pauvres en calcium ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ou  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), alors que c'est l'inverse pour la phase blanche ( $\text{CaB}_2\text{O}_5$ ). La cartographie du bore ne révèle pas d'information supplémentaire. La différence de microstructure entre les deux échantillons, qui semble montrer des cristaux mieux définis pour l'échantillon traité thermiquement à 750°C, n'est *a priori* pas en accord avec les analyses par DRX. Celles-ci montrent des pics plus intenses pour les phases de l'échantillon traité thermiquement à 760°C. Cette observation est le signe de cristallites plus grands dans l'échantillon ou, de proportions de phases cristallines plus élevées par rapport à une potentielle phase amorphe résiduelle.



**Figure 5.19:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAI-45-30-25 traités thermiquement 1 h à 760°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 μm.

L'analyse DRX des deux échantillons vitrocéramiques issus du verre CaBAI-45-45-10 permet d'identifier trois phases cristallines :  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  (PDF 04-009-3864),  $\text{CaB}_2\text{O}_5$  (PDF 04-009-6662) et  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (PDF 00-019-0205). Cependant, des différences notables existent entre les deux diffractogrammes : l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 670°C pendant 1 h ne montre qu'une très faible intensité pour le pic de diffraction principal (002) de la phase  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (PDF 00-019-0205) qui se trouve entre 12 et 13° ( $2\theta$ ). De plus, ce diffractogramme présente un fond

continu typique d’un échantillon contenant une phase amorphe (halos de diffusion autour de 30 et 50° ( $2\theta$ )). Ceci ne se retrouve pas sur le diffractogramme de l’échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 1 h, suggérant une quantité de phase amorphe moins importante dans ce second échantillon (Figure 5.20). De plus, les pics des phases  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (PDF 04-009-6662) et  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (PDF 00-019-0205) sont beaucoup plus intenses, ce qui témoigne d’une proportion massique plus élevée que dans l’échantillon précédent.

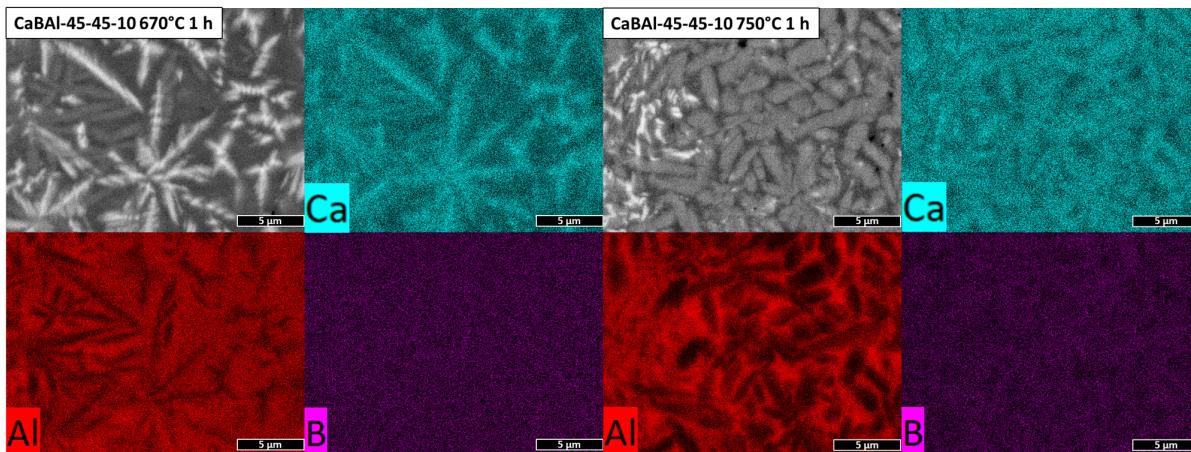


**Figure 5.20:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAL-45-45-10 traités thermiquement 1 h à 670°C (rouge) et 750°C (vert).

L’analyse par MEB-BSE des échantillons montre des microstructures distinctes (Figure 5.21). Pour le premier échantillon, (670°C 1 h), trois phases sont identifiables. Une phase blanche prenant la forme d’étoiles constituées de dendrites ; la cartographie élémentaire révèle qu’elle est riche en calcium et pauvre en aluminium ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ). Une deuxième phase gris-clair de forme allongée formant des agrégats en étoile, moins riche en calcium que la première phase et également pauvre en aluminium ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ). Une troisième phase gris-foncé, englobant les autres phases, est riche en aluminium et contient moins de calcium que les deux premières phases.

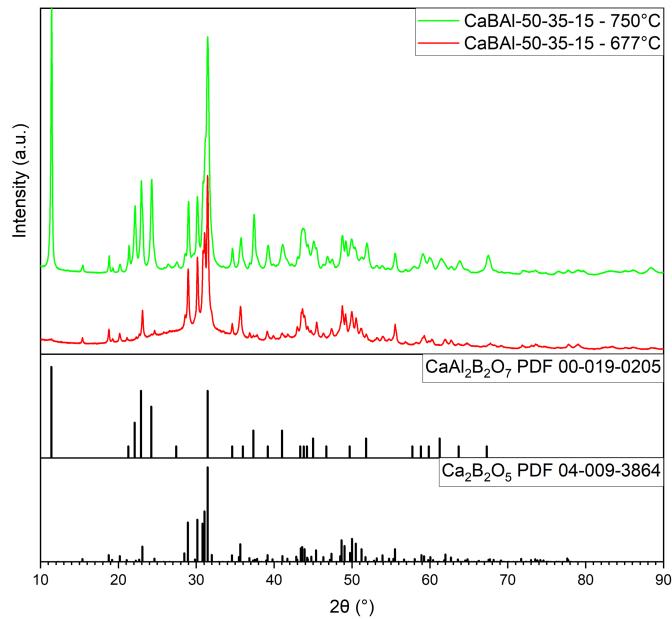
Le second échantillon, traité thermiquement à 750°C pendant 1 h, est également composé de trois phases : blanche, gris-clair et gris-foncé. La première phase ressort avec un contraste blanc et n’est présente qu’en faible quantité. Elle est composée de calcium et d’aluminium (et probablement de bore), mais il est difficile de faire la différence avec les phases voisines à cause de sa faible taille ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$  de largeur). Il s’agit probablement de la phase  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ . La seconde phase, gris-clair,

est plus large et en plus grande quantité que la première. Celle-ci est composée de cristaux de grande taille et relativement riches en calcium et pauvres en aluminium ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ). Enfin, la phase gris-foncé : elle englobe les deux premières phases et la cartographie élémentaire révèle qu'elle est riche en aluminium et pauvre en calcium ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ). Ces observations MEB sont en accord avec les analyses DRX effectuées : en effet, les pics de diffraction de la phase  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  sont plus intenses sur le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement à 750°C. Cela témoigne d'une taille de cristallites plus grande, ou une proportion dans l'échantillon plus élevée : les cristaux gris-foncé sont en effet mieux définis et plus larges sur le cliché MEB-BSE de l'échantillon traité thermiquement à 750°C. Cependant, la phase riche en Al ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) n'est pas plus visible sur le cliché MEB-BSE alors que ses pics de diffraction sont très marqués sur le diffractogramme (Figure 5.20). Les zones très riches en Al autour des cristaux de  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  sont probablement les cristaux de  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , et leur taille ne permet pas une identification certaine.



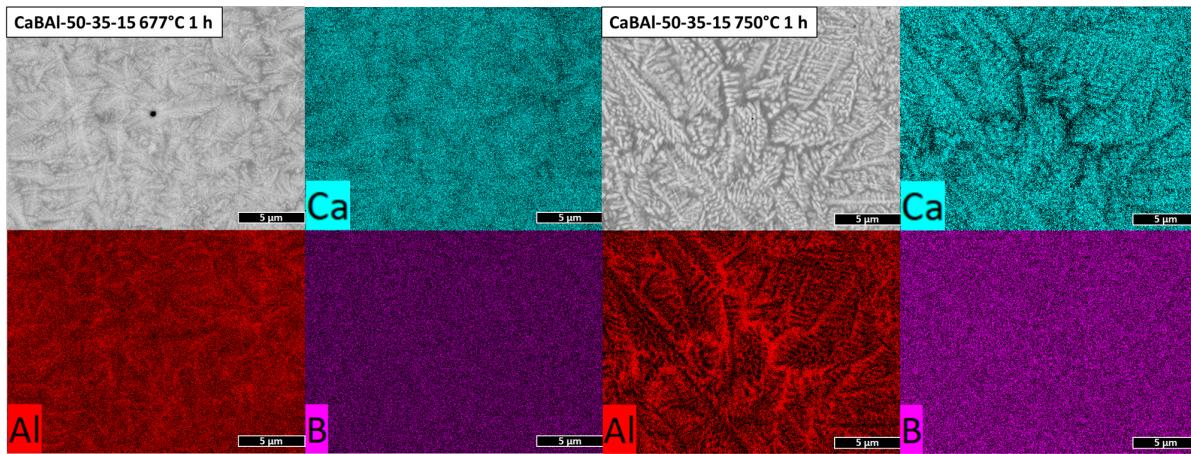
**Figure 5.21:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAL-45-45-10 traités thermiquement 1 h à 670°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 µm.

Les échantillons du dernier verre CaBAL-50-35-15 ont été traités thermiquement respectivement, à 677°C et à 750°C. Les diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre résultants permettent d'identifier les deux mêmes phases cristallines dans chaque échantillon :  $\text{CaB}_2\text{O}_5$  (PDF 04-009-3864) et  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (PDF 00-019-0205). La seconde phase n'est présente qu'en très faible quantité dans l'échantillon traité thermiquement à 677°C car les pics de diffraction de cette phase cristalline sont de très faible intensité. Les diffractogrammes sont aussi composés d'un fond continu typique d'un matériau comprenant une phase amorphe, mais il est faiblement marqué sur le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement à 670°C (Figure 5.22).



**Figure 5.22:** Diagrammes de diffraction des rayons-X sur poudre des échantillons CaBAI-50-35-15 traités thermiquement 1 h à 677°C (rouge) et 750°C (vert).

Les images MEB-BSE et les cartographies élémentaires des échantillons sont présentées en Figure 5.23. L’échantillon traité thermiquement à 677°C est constitué de deux phases dont l’une est blanche et forme des dendrites de très petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Ces dendrites sont riches en calcium et semblent pauvres en aluminium ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ). Elles sont entourées par une phase gris-foncé qui semble plus riche en aluminium et plus pauvre en calcium ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ). La très fine microstructure de l’échantillon ne permet pas d’avoir des images et des cartographies élémentaires de meilleure définition. On retrouve une distribution élémentaire équivalente dans l’échantillon traité thermiquement à 750°C : une phase blanche, riche en calcium et pauvre en aluminium ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ), et une phase englobante (gris-foncé) riche en aluminium et pauvre en calcium ( $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ). La cartographie élémentaire et les images MEB-BSE montrent une microstructure très différente du premier échantillon. En effet les cristaux y sont de plus grande taille, ce qui permet une meilleure analyse de celles-ci. Cette observation de deux phases distinctes est cohérente avec les analyses DRX effectuées : deux phases cristallines ont été identifiées, l’une d’entre elle ne comprenant pas d’aluminium dans sa composition ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ).



**Figure 5.23:** Cliché MEB-BSE et cartographie élémentaire des échantillons CaBAI-50-35-15 traités thermiquement 1 h à 670°C (gauche) et 750°C (droite). Échelle = 5 μm.

Le Tableau 5.10 synthétise les phases cristallines identifiées dans les échantillons vitrocéramiques issus des verres CaBAI. On remarque que tous les échantillons contiennent la phase  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , mais en proportions variables. Le verre dont la proportion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la plus faible (CaBAI-45-45-10) cristallise pour ne donner qu'une seule phase contenant du Al ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ). Les autres verres contenant plus d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  évoluent vers des vitrocéramiques contenant deux phases contenant de l'aluminium. Bien que certaines phases cristallines soient les mêmes dans des échantillons différents, leurs morphologies (taille et agencement) sont très différentes : la phase  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , présente dans tous les échantillons vitrocéramiques, en est l'exemple.

**Tableau 5.10:** Phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques issues des verres CaBAI.

Verre	Température de traitement thermique (°C)	Phases cristallines identifiées			
		$\text{CaB}_2\text{O}_4$ PDF (04-009-6662)	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ PDF (04-009-3864)	$\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ PDF (00-019-0205)	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ PDF (04-014-4548)
CaBAI-45-30-25	760		X	X	X
	750		X	X	X
CaBAI-45-45-10	670	X	X	X	
	750	X	X	X	
CaBAI-50-35-15	677			X	X
	750			X	X

### 5.2.1.3 Bilan

Le Tableau 5.11 synthétise les différentes phases cristallines identifiées dans l'ensemble des échantillons vitrocéramiques issus des verres BaBAI et CaBAI. Pour les échantillons vitrocéramiques du verre BaBAI-39.8-55.2-5 seulement, la température de traitement thermique influence la nature des phases cristallines obtenues. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur la courbe ATD

où pour ce verre, deux pics exothermiques sont présents mais séparés par un intervalle de 116°C ([Figure 5.5a](#)). Pour les autres échantillons, les traitements thermiques sont effectués à des températures trop proches pour obtenir une réelle différence dans les échantillons, ou alors les signaux exothermiques ne sont pas assez séparés sur la courbe ATD pour connaître leur origine de façon isolée.

La température de traitement thermique influence grandement la microstructure de l'échantillon, même si les phases cristallines obtenues restent les mêmes. Ne pouvant décrire que qualitativement l'évolution des échantillons, les observations ont montré que seules les vitrocéramiques issues du verre BaBAL-45-30-25 ne semblent pas différentes après les différents traitements thermiques appliqués. Pour les autres échantillons, les proportions des phases cristallines ainsi que leur arrangement dans les échantillons évoluent.

**Tableau 5.11:** Récapitulatif des phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques, CET<sub>300–400°C</sub> mesuré des vitrocéramiques et CET des phases cristallines pures. CET<sub>vol</sub> = CET volumique ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ ). Les CET mesurés sont donnés avec  $\pm 0.1 10^{-6} K^{-1}$  d’incertitude. Les CET<sub>vol</sub> calculés sont donnés avec  $\pm 0.3 10^{-6} K^{-1}$  d’incertitude.

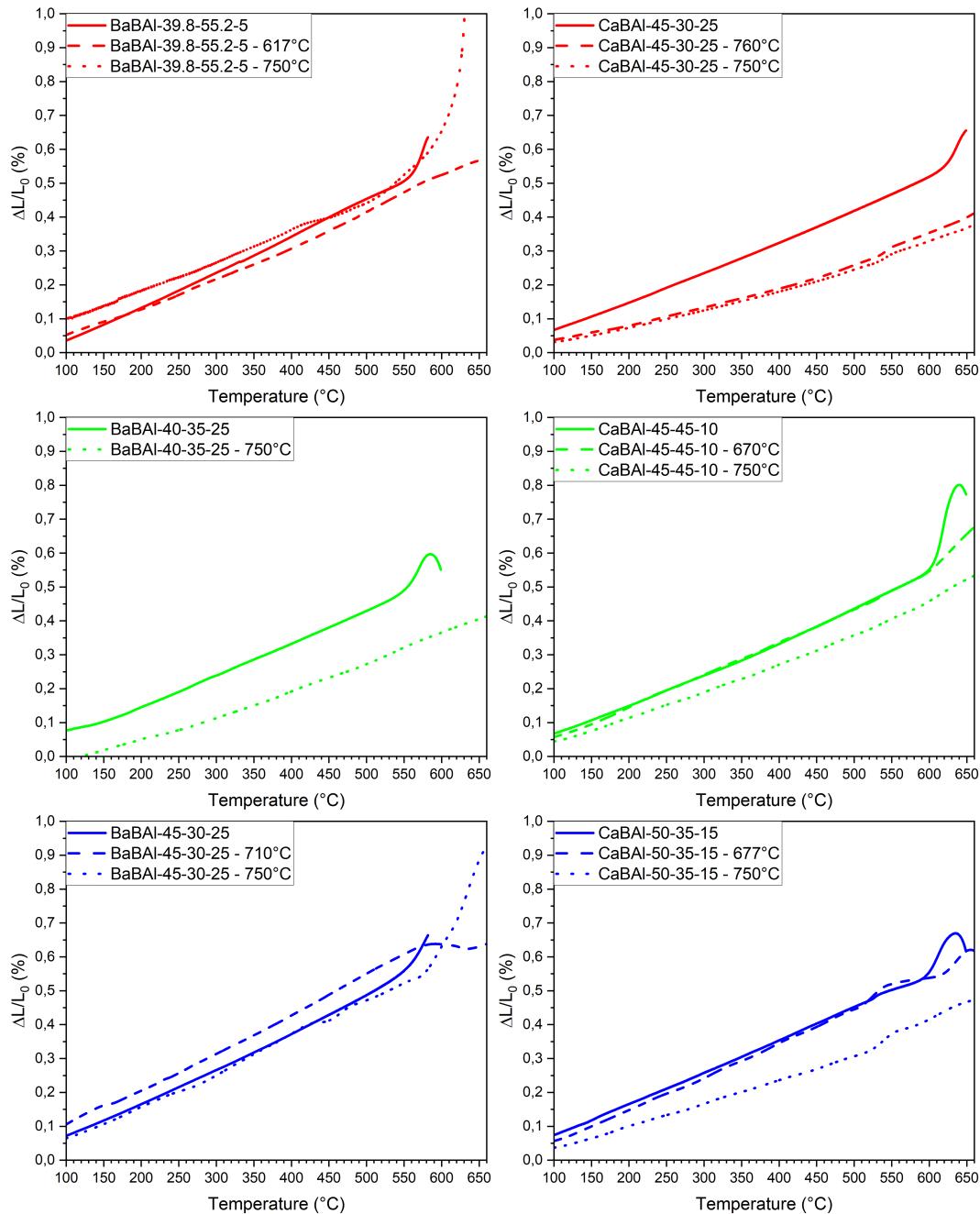
Verre	CET <sub>vol</sub> calculé du verre ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	Température de traitement thermique (°C)	CET <sub>300–400°C</sub> de la vitrocéramique 1 h à T(°C) ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	CET <sub>vol</sub> calculé de la vitrocéramique ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	Phase cristalline identifiée, CET volumique et gamme de T(°C) de mesure (si connus)			
					BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>2</sub> B <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	Ba <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>17</sub>
BaBAI-39.8-55.2-5	31.8	617	8.9	26.7	X	X	X	X
BaBAI-40-35-25	28.2	750	9.6	28.8	X	X	X	X
BaBAI-45-30-25	31.8	710	11.3	23.7	X	X	X	X
		750	12.3	36.9	X	X	X	X
				CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaAl <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
				PDF (04-009-6662)	-	PDF (04-009-3364)	PDF (00-019-0205)	PDF (04-014-4548)
				CTE <sub>vol</sub> = 28 – 45 25-900°C	-	CTE <sub>vol</sub> = 31 20-500°C	CTE = -4.6 25-600°C	CTE = 32.1 -
				[156]	[157]	[156]	[157]	[158]
CaBAI-45-30-25	26.7	760	5.6	16.8	X	X	X	X
		750	6.5	19.5	X	X	X	X
CaBAI-45-45-10	27.9	670	11.1	33.3	X	X	X	X
		750	8.2	24.6	X	X	X	X
CaBAI-50-35-15	28.8	677	10.4	31.2	X	X	X	X
		750	7.0	21.0	X	X	X	X

### 5.2.2 Analyses dilatométriques

Les données ATD, MEB-BSE et DRX, ont montré que les échantillons passent d'un état amorphe à un état semi-cristallin (ou cristallin), au regard du traitement thermique appliqué. Comme indiqué dans le paragraphe 3.2.5, le coefficient d'expansion thermique d'une vitrocéramique peut être décrit par une loi de mélange entre les CET des différentes phases constituantes, pondérés par les fractions massiques respectives. Donc, il est attendu que le CET des vitrocéramiques obtenues soit différent de ceux des verres initiaux dont elles sont issues. Les courbes de dilatométrie des vitrocéramiques obtenues sont présentées sur la Figure 5.24. Chaque vitrocéramique est comparée à son verre parent. Le CET<sub>300–400°C</sub> mesuré des vitrocéramiques est rapporté dans le Tableau 5.11.

La résolution des images MEB-BSE et le faible contraste chimique observé entre les différentes phases des vitrocéramiques ne permettent pas d'effectuer d'analyses d'images afin de quantifier les phases en présence. De plus, certaines informations structurales manquantes dans les données cristallographiques empêchent la quantification des phases via un affinement par la méthode de Rietveld. Ceci étant, il est tout de même possible de faire un lien qualitatif entre l'évolution du CET et la présence des phases cristallines identifiées dans les échantillons. Les CET des phases cristallines pures sont rapportés dans le Tableau 5.11. Certains CET sont, à notre connaissance, inconnus et donc absents de ce tableau.

Dans le but de décrire l'évolution des CET en se basant sur la présence de phases cristallines dans les échantillons, le CET volumique (CET<sub>vol</sub>) des vitrocéramiques est calculé. En faisant l'hypothèse que les cristaux sont orientés de manière aléatoire dans le volume de l'échantillon, alors les vitrocéramiques peuvent être considérées comme des matériaux isotropes [50]. Ainsi, le CET<sub>vol</sub> des échantillons est calculé comme étant trois fois le CET linéaire mesuré (voir paragraphe 3.2.5). A noter que seules les phases cristallines sont prises en compte. Si une ou plusieurs phases vitreuses se trouvent encore dans les échantillons, leur contribution n'est pas comptabilisée. Cette approximation peut conduire à des incohérences dans le lien fait entre la présence des cristaux et le CET<sub>vol</sub> des échantillons, notamment si une phase vitreuse y est majoritaire, ce qui n'est (*a priori*) pas le cas dans nos échantillons. Par la suite, une tentative de description qualitative de la relation entre le CET<sub>vol</sub> des vitrocéramiques et le CET<sub>vol</sub> des phases cristallines présentes est proposée. Enfin, les CET mesurés des vitrocéramiques seront comparés à la gamme de CET définie par le cahier des charges.



**Figure 5.24:** Dilatogrammes des vitrocéramiques préparées par traitement thermique de cristallisation.

### 5.2.2.1 Vitrocéramiques issues des verres BaBAI

Les échantillons vitrocéramiques issus du verre BaBAI-39.8-55.2-5 montrent une diminution du CET avec la précipitation des phases cristallines identifiées. En effet, l'échantillon traité thermiquement à 617°C pendant 1 h montre un  $CET_{vol}$  calculé de  $26.7 \times 10^{-6} K^{-1}$  alors que le verre d'origine a un  $CET_{vol}$  de  $31.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Cependant, cette évolution est difficile à expliquer car l'unique phase

cristalline identifiée par DRX a un CET<sub>vol</sub> de  $51 \times 10^{-6} K^{-1}$ . La seule explication plausible est que la phase riche en aluminium (*a priori* une phase vitreuse résiduelle) ait un CET<sub>vol</sub> faible et au moins inférieur à  $30 \times 10^{-6} K^{-1}$  (Figure 5.10). L'apparition d'une seconde phase cristalline dans l'échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 1 h (Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (PDF 00-030-0111)), semble avoir un effet bénéfique sur le CET<sub>vol</sub> de la vitrocéramique. Cependant le CET<sub>vol</sub> de cette phase n'est, à notre connaissance, pas déterminé.

Le lien entre les phases cristallines précipitées dans l'échantillon vitrocéramique BaBAL-40-35-25 traité thermiquement à 750°C et son CET est impossible à effectuer puisque les phases cristallines obtenues n'ont pas été identifiées. Il peut juste être constaté que le CET<sub>vol</sub> de la vitrocéramique est plus faible que celui du verre parent.

Le cas des vitrocéramiques issues du verre BaBAL-45-30-25 est également complexe à traiter : les clichés MEB-BSE et les diffractogrammes sont identiques, mais pas les CET mesurés. Ceci semble donc indiquer des différences dans les proportions des phases entre les échantillons. Tout d'abord, les CET des vitrocéramiques sont plus élevés que celui du verre initial :  $11.3 \times 10^{-6} K^{-1}$  après un traitement thermique à 710°C et  $12.3 \times 10^{-6} K^{-1}$  après un traitement thermique à 750°C. Les phases identifiées dans ces échantillons vitrocéramiques, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 00-017-0306) et BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 04-009-8726), ont des CET<sub>vol</sub> respectivement, de 26 et de  $40 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Seule la seconde phase a un CET<sub>vol</sub> supérieur au CET<sub>vol</sub> du verre initial. La troisième phase cristalline identifiée, Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (PDF 00-030-0111), a un CET<sub>vol</sub> inconnu. Étant donné que les CET<sub>vol</sub> des vitrocéramiques sont assez proches, cette phase doit être présente seulement en faible quantité dans les échantillons, ou avoir un CET<sub>vol</sub> proche de ceux des deux autres phases.

### 5.2.2.2 Vitrocéramiques issues des verres CaBAL

Les vitrocéramiques dérivées du verre CaBAL-45-30-25 contiennent les trois mêmes phases cristallines : Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF 04-009-3864), CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205) et CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 04-014-4548). Les échantillons traitées thermiquement à 760°C et 750°C ont un CET<sub>vol</sub> respectivement, de 16.8 et de  $19.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ces valeurs sont le signe d'une plus grande proportion de la phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205) dans la vitrocéramique traitée thermiquement à 760°C car celle-ci a un CET négatif (son CET volumique est inconnu). Cette hypothèse est supportée par les changements d'intensités relatives observés sur les diffractogrammes : les raies de diffraction de la phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205) sont plus intenses (en relatif) pour l'échantillon traité à 760°C que pour celui traité à 750°C (Figure 5.18).

L'échantillon issu du traitement thermique à 670°C pendant 1 h du verre CaBAl-45-45-10 a un CET<sub>vol</sub> supérieur à celui du verre initial ( $33.3$  contre  $26.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Cette augmentation est due à la cristallisation des phases Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF 04-009-3864) et CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 04-009-6662) qui ont des CET<sub>vol</sub> respectivement, de 31 et de  $28 - 45 \times 10^{-6} K^{-1}$ . La phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205) est également détectée en DRX mais, l'intensité des raies de diffraction montre qu'elle n'est présente qu'en très faible quantité (Figure 5.20). L'échantillon traité thermiquement à 750°C montre lui, un CET<sub>vol</sub> plus faible que le verre initial. Cette évolution est corrélée à l'apparition en plus grande quantité de la phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205) qui a un CET négatif.

Les vitrocéramiques issues du traitement thermique du verre CaBAl-50-35-15 suivent un schéma d'évolution de CET<sub>vol</sub> identique. En effet, la vitrocéramique traitée thermiquement à 670°C a un CET<sub>vol</sub> plus élevé que celui du verre initial ( $31.2$  contre  $28.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Ce CET<sub>vol</sub> élevé est dû à la cristallisation majoritaire de la phase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 04-014-4548) dont le CET (*a priori* volumique) est de  $32.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ensuite, la vitrocéramique traitée thermiquement à 750°C a une valeur de CET<sub>vol</sub> plus faible que celle du verre initial : cette diminution est due à l'importante cristallisation de la phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-019-0205), dont le CET négatif a déjà été évoqué.

### 5.2.2.3 Synthèse des résultats dilatométriques

A la lumière de ces résultats, la majorité des échantillons (sauf ceux issus du verre BaBAl-45-30-25) se retrouvent hors de la gamme limite imposée par le cahier des charges sur le critère de dilatation thermique ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Les échantillons vitrocéramiques issus des verres CaBAl-45-45-10 et CaBAl-50-35-15 ont des CET<sub>300-400°C</sub> supérieurs à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$  après un traitement thermique à 670°C (respectivement, 11.1 et  $10.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Cependant, lorsque le traitement thermique est fait à 750°C, leur CET<sub>300-400°C</sub> est respectivement, de  $8.2 \times 10^{-6} K^{-1}$  et de  $7.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ces évolutions ne sont pas souhaitables pour un joint d'étanchéité d'électrolyseur car la température des systèmes augmente avec le temps afin de pallier la dégradation des électrodes.

## 5.3 Test préliminaire de la durabilité chimique des verres

Lors du polissage d'échantillons (pour les observations MEB) les verres et vitrocéramiques ont montré une sensibilité aux préparations à base d'eau. Un polissage à base d'huile a permis de remédier à cette problématique. Ce comportement a amené au questionnement de la durabilité chimique de ces systèmes face à l'eau. Ce point est d'importance dans l'application en tant que joint d'étanchéité pour électrolyseur haute température car le joint fait face à de la vapeur d'eau à

haute température tout au long de son utilisation. L'intégrité de celui-ci est donc d'importance afin de remplir son rôle d'étanchéité et de garantir une séparation des gaz.

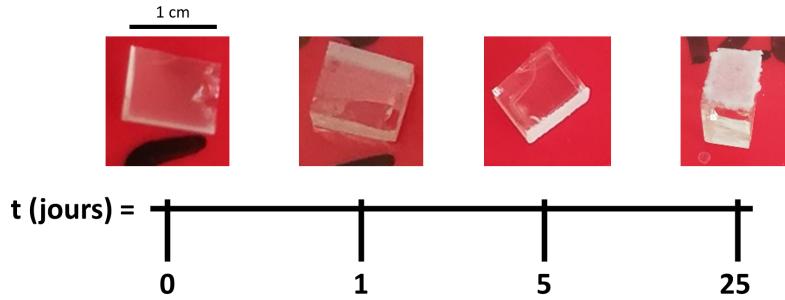
Les mécanismes d'altération des verres ne sont pas les mêmes pour une altération en phase liquide et pour une altération en phase vapeur (ou atmosphérique) [159]. Néanmoins, un test préliminaire d'évaluation de la durabilité chimique des verres est conduit. Ces tests ne relèvent pas de protocoles normés. L'objectif est de mettre en évidence la grande sensibilité à l'eau (ou non) des verres BaBAI et CaBAI. La précision de ces tests n'est pas suffisante pour tenter d'exploiter les résultats de façon détaillée.

### 5.3.1 Protocole mis en place

Des échantillons de verre massif sont découpés et préparés afin d'obtenir des monolithes de surface totale connue. Ces monolithes sont disposés dans des flacons en plastique de 100 ml. Les flacons sont ensuite remplis avec de l'eau ultrapure (environ 100 g). Ils sont disposés dans un espace à la température de laboratoire (17 °C en moyenne) qui n'est pas thermostaté et, sont donc sujets à des variations de température de l'ordre de 5 à 10°C. Les échantillons sont observés et pesés à différents intervalles de temps (0, 1, 5 et 25 jours). Un verre témoin issu du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a également été immergé au cours de cette étude.

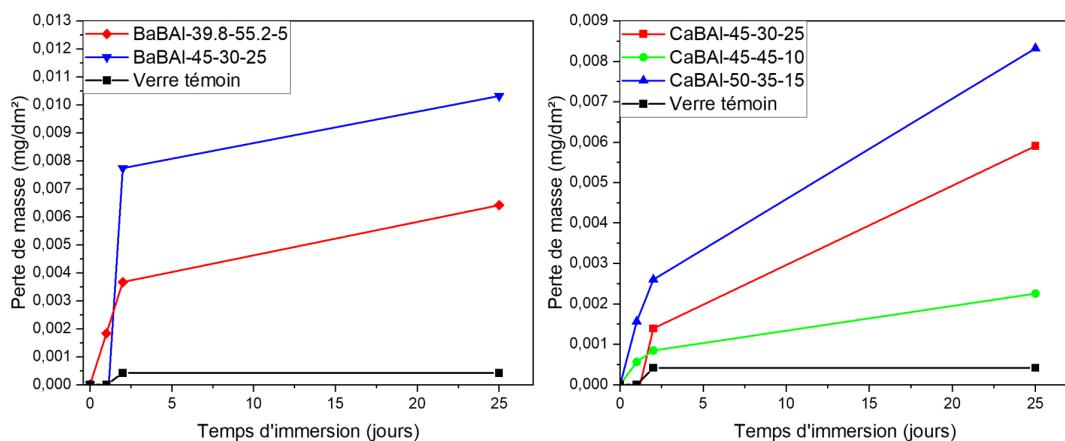
### 5.3.2 Analyse des pertes de masse

La première observation faite sur les blocs de verre immergés est l'opacification des échantillons avec le temps d'immersion, liée au développement d'une couche superficielle correspondant à une pellicule d'altération (Figure 5.25). Cette couche superficielle peut relever de la précipitation de phases secondaires à la surface de l'échantillon et/ou, la formation d'un gel d'altération à l'interface verre/eau [159]. Cette pellicule de surface est visible sur tous les échantillons. Certains échantillons perdent leur intégrité monolithique et se divisent en plusieurs morceaux.



**Figure 5.25:** Photographies de l'échantillon de verre CaBAL-50-35-25 après 0, 1, 5 et 25 jours d'immersion dans de l'eau ultrapure.

La Figure 5.26 met en évidence les pertes de masse normalisées par la surface des échantillons de verre. La perte de masse du verre BaBAL-40-35-25 n'est pas présentée car l'échantillon présentait une forme ne permettant pas de déterminer la surface en contact avec l'eau. La perte de masse normalisée du verre témoin à 25 jours ( $4.1 \times 10^{-4} \text{ mg.dm}^{-2}$ ) est environ 25 fois moins élevée que celle du verre BaBAL-45-30-25 ( $103.2 \times 10^{-4} \text{ mg.dm}^{-2}$ ) et 20 fois moindre que celle du verre CaBAL-50-35-15 ( $83.2 \times 10^{-4} \text{ mg.dm}^{-2}$ ). On remarque également que l'évolution de la perte de masse suit une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Cette dépendance de la perte de masse face au temps est typique des phénomènes de corrosion dominés par la diffusion ou l'échange d'ions avec le milieu aqueux [159, 160]. Une dépendance linéaire au temps relèverait de phénomènes de corrosion dominés par les réactions d'hydratation/hydrolyse du verre [160]. La durabilité chimique des vitrocéramiques n'a pas été testée bien qu'elles montraient également une sensibilité lors du polissage à l'eau.



**Figure 5.26:** Pertes de masse normalisées par la surface des verres BaBAL et CaBAL en fonction du temps d'immersion dans de l'eau ultrapure. Les lignes servent de guide visuel.

## Chapitre 5 – Étude des verres d'aluminoborate d'alcalino-terreux

Les verres d'aluminoborates sont connus pour leur durabilité chimique modérée en comparaison des verres de silicates [161]. Des études visant à améliorer la durabilité chimique de ces verres sont toujours menées dans le cadre de leur utilisation comme verre de confinement de déchets nucléaires par exemple [161, 162].

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était d'évaluer les verres d'aluminoborates de baryum et de calcium dans l'optique de leur application en tant que joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température. Pour cela, des compositions de verre ont été sélectionnées en se basant, notamment, sur les propriétés de dilatation thermique rapportées dans la littérature. Ces verres ont été élaborés, et les compositions déterminées par microsonde électronique (EPMA) sont proches des compositions visées. La structure des verres ainsi que leurs propriétés thermiques ont été caractérisées. Ces résultats ont montré que les verres évoluaient en température et notamment aux températures de fonctionnement des EHT (700 - 850°C). De plus, les analyses dilatométriques ont permis de constater que seuls deux des verres (BaBAL-39.8-55.2-5 et BaBAL-45-30-25) ont un CET<sub>300-400°C</sub> compris entre  $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ , valeurs limites imposées par le cahier des charges.

Des traitements thermiques sur poudre de verre ont été effectués afin de caractériser la cristallisation des échantillons. Le premier traitement thermique à été effectué à la température de début du premier pic de cristallisation ( $T_{x1}$ ). Le second traitement thermique à été effectué à 750°C, température choisie comme température moyenne de fonctionnement des électrolyseurs haute température sur leur durée de fonctionnement. L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre a permis d'identifier les phases cristallines BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF (04-010-2583), BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF (04-009-8726), Ba<sub>2</sub>B<sub>10</sub>O<sub>17</sub> PDF (04-021-0002), Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>17</sub> PDF (00-030-0111) et BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF (00-017-0306) dans les échantillons dérivés des verres BaBAL mais aussi CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF (04-009-6662), Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PDF (04-009-3864), CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> PDF (00-019-0205) et CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF (04-014-4548) dans ceux dérivés des verres CaBAL. La nature des phases cristallines n'a pas pu être déterminée dans l'échantillon de poudre de verre BaBAL-40-35-25 traité thermiquement à 750°C pendant 1 h. Les observations MEB révèlent que l'échantillon est multi-phasique et l'identification des phases cristallines par DRX et diffraction des rayons-X en température (VT-DRX) n'a pas été concluante.

Les microstructures des matériaux ayant évolué, des modifications de propriétés dilatométriques sont attendues. Le lien qualitatif entre les propriétés dilatométriques, les phases cristallines identifiées et leurs proportions relatives a été effectué. Les analyses dilatométriques sur les échantillons vitrocéramiques ont montré une quasi systématique diminution des valeurs de CET<sub>300-400°C</sub> par rapport aux verres initiaux dont les valeurs de CET<sub>300-400°C</sub> sont dans la gamme  $8.9 - 10.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ , ce qui est inférieur (ou en limite basse pour les verres BaBAL-39.8-55.2-5 et BaBAL-45-30-25) à la gamme du cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ).

Après un traitement thermique à 750°C, seul le verre BaBAL-45-30-25 évolue en vitrocéramiques dont les CET<sub>300–400°C</sub> sont compris dans la gamme du cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Après un traitement thermique à 670°C, les échantillons dérivés des verres CaBAL-45-45-10 et CaBAL-50-35-15 ont également des CET<sub>300–400°C</sub> satisfaisants (respectivement, 11.1 et  $10.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Lorsqu’un traitement thermique à 750°C est appliqué, les vitrocéramiques dérivées de ces verres ont des CET<sub>300–400°C</sub> respectivement, de 8.2 et de  $7.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ , soit en dessous des valeurs du cahier des charges. Cette diminution de CET est attribuée à la cristallisation de la phase CaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dont le CET<sub>25–600°C</sub> est négatif ( $-4.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [157].

Enfin, suite aux observations effectuées lors de ces travaux, la durabilité chimique des verres face à l’eau a été évaluée. Pour cela, un test préliminaire de durabilité chimique a été conduit sur les échantillons de matériaux vitreux. Ce test a montré que les pertes de masse, à température ambiante, des verres d’aluminoborates de baryum et de calcium sont 20 à 25 fois plus élevées en comparaison d’un verre de référence issu du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Après 25 jours d’immersion, la perte de masse du verre de référence est de  $4.1 \times 10^{-4} mg.dm^{-2}$ , alors que pour les verres BaBAL-45-30-25 et CaBAL-50-35-15 elle est respectivement de 103.2 et de  $83.2 \times 10^{-4} mg.dm^{-2}$ . Ce test préliminaire reste à être approfondi afin d’évaluer si ces vitesses de lixiviation sont rédhibitoires dans le cadre de l’utilisation de ces verres en tant que joint d’étanchéité pour EHT. Les mécanismes d’altération en phases vapeur étant différents de ceux en phase liquide, des tests avec une atmosphère représentative des EHT (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) devront également être conduits. Les échantillons vitrocéramiques devront également subir ces tests afin de déterminer si la cristallisation a une influence bénéfique sur la durabilité chimique.

Néanmoins, au vu de l’ensemble des résultats exposés, les verres d’aluminoborates de baryum et de calcium, ainsi que les vitrocéramiques associées, ne semblent pas être des candidats idoines à une application en tant que joint d’étanchéité pour électrolyseur haute température. Cependant, la gamme de CET atteignable par ces systèmes (vitreux et vitrocéramiques) pourrait leur permettre de servir dans d’autres applications de scellement à basse température ou n’impliquant pas d’atmosphère humide.

# 6

## Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, le premier objectif a été d'étudier l'impact de variations de la composition sur les propriétés du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. L'influence du rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ce système vitreux de référence a été étudiée. Pour cela 4 verres ont été étudiés : les verres 1.5Al, 3.0Al, 4.5Al et 6.0Al présentant un rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> décroissant. Les compositions des verres élaborés ont été déterminées par microsonde électronique et sont proches des compositions visées. L'analyse dilatométrique des verres a montré que la diminution de la teneur en BaO diminue le coefficient d'expansion thermique (CET) de ceux-ci, et les verres 4.5Al et 6.0Al ont une valeur de CET<sub>150-500°C</sub> plus faible que les limites imposées par le cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ).

Les propriétés thermiques des verres ont été caractérisées par ATD et ces analyses ont montré que les verres évoluent aux températures de fonctionnement des EHT (700 - 850°C). Ainsi, des traitements thermiques sur poudre de verre ont été effectués pendant des durées allant de 1 à 672 h (1 mois). La température de 750°C a été choisie comme température moyenne de fonctionnement des EHT sur leur durée de fonctionnement. La structure et la microstructure des échantillons ont été observées par diffraction des rayons-X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). La nature des phases cristallines ne varie pas avec les faibles variations de composition étudiées. En effet, les phases cristallines Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181), BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-016-9428), BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925) et BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167) sont identifiées dans la plupart des échantillons vitrocéramiques. Après 672 h de traitement thermique, les phases Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) et Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) sont également identifiées dans les échantillons. La phase Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 04-015-5283) est identifiée seulement dans l'échantillon de verre 3.0Al ayant subi 672 h de traitement thermique.

Cependant dans les verres dérivés du verre 1.5Al, la séquence de cristallisation et la morphologie des cristaux diffèrent. Dans ce verre, ce sont les cristaux de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181) qui précipitent les premiers, en forme de polyèdres. Dans les verres suivants, ces cristaux sont de forme dendritique et, à partir du verre 4.5Al, n'apparaissent qu'après la cristallisation de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925). Certaines phases cristallines ne sont pas détectées avant 672 h de traitement thermique (Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (PDF 04-020-4114) et Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 04-012-8807) par exemple). Ces observations montrent que les échantillons vitrocéramiques continuent d'évoluer même après une semaine (168 h) de traitement thermique à 750°C.

De plus, la cinétique de cristallisation semble affectée par le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les échantillons dérivés des verres 3.0Al et 4.5Al ne contiennent qu'une infime fraction cristalline après 1 h de traitement thermique à 750°C alors que celui dérivé du verre 1.5Al contient de nombreux cristaux

de la phase Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> (PDF 01-090-6181).

Afin de suivre quantitativement l'évolution des échantillons avec la durée du traitement thermique, des analyses quantitatives par affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X (méthode de Rietveld) et par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été effectuées. Ces analyses ont permis de confirmer que la proportion de phase amorphe diminue au cours des traitements thermiques, au profit des phases cristallines. Le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impacte les cristallisations et leur cinétique : après 672 h de traitement thermique la plus forte proportion de phase amorphe (59.8% surfaciques) est déterminée pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al, et la proportion la plus faible (41.1% surfaciques) pour l'échantillon dérivé du verre 1.5Al.

S'agissant des proportions de cristaux des phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et hexagonal, elles semblent globalement augmenter avec la durée du traitement thermique mais, la proportion de phases BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tous systèmes cristallins confondus, ne dépasse pas les 21.4% surfaciques. Les résultats supportent les observations déjà rapportées dans la littérature : les cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin hexagonal se transforment, avec une durée de traitement thermique plus longue, en cristaux de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> de système cristallin monoclinique. Ceci pourrait s'avérer critique dans les échantillons dérivés des verres 4.5Al et 6.0Al dans lesquels une transformation totale des cristaux de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hexagonal en monoclinique impliquerait la présence de 20% surfaciques de phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique. Le cas échéant, les vitrocéramiques auraient alors un CET fortement impacté par cette phase cristalline.

Le CET des vitrocéramiques, mesuré par dilatométrie, a été mis en relation avec les phases cristallines identifiées (nature et proportion). L'évolution du CET<sub>150–500°C</sub> des échantillons vitrocéramiques est complexe à décrire car elle doit également prendre en compte la matrice vitreuse résiduelle et sa composition. Les liens effectués entre CET et présence des phases cristallines (nature et proportion) sont globalement en accord. Le suivi du CET pour plusieurs durées de traitement thermique a permis de constater que malgré la présence de la phase BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> monoclinique dans les échantillons, les valeurs de CET<sub>150–500°C</sub> des vitrocéramiques ayant subi les traitements thermiques de 672 h sont supérieures ou égales à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ , sauf pour l'échantillon dérivé du verre 6.0Al. Ces valeurs de CET sont en accord avec l'application recherchée et le cahier des charges établi (CET entre 10 et  $13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). De plus, l'étude met en évidence l'apport bénéfique de la cristallisation au regard des propriétés dilatométriques : la cristallisation des phases comme Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ou Ba<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> dans les échantillons traités thermiquement pendant 672 h est avantageuse grâce à leur CET supérieurs à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ainsi les verres 4.5Al et 6.0Al, ayant un CET<sub>150–500°C</sub>

de valeur inférieure à  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ , voient leur CET<sub>150–500°C</sub> augmenter suite à l'apparition de ces phases.

Pour finir, des tests d'interaction entre les verres et les interconnecteurs en acier AISI441 ont été menés. Après un cycle thermique de mise en forme, les assemblages ont subi un traitement thermique de 408 heures à 750°C. Les analyses MEB indiquent que les échantillons évoluent en vitrocéramiques identiques aux vitrocéramiques décrites précédemment. Au point triple air/joint/interconnecteur, la phase cristalline BaCrO<sub>4</sub> a été détectée. Le rapport BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble impacter la structure des joints (porosité et interface) mais des tests complémentaires sont nécessaires pour s'en assurer. Dans ce but, des expériences de microscope à plateau chauffant (*Hot Stage Microscope, HSM* en anglais), permettront d'obtenir des données essentielles sur les verres (les températures de début et de fin de densification, la température de ramollissement) avant d'effectuer des mesures d'étanchéité plus complexes avec des mises en forme optimisées pour chaque matériau. Ensuite des tests en conditions de fonctionnement (réelles ou simulées) permettront de rendre compte des performances des nouveaux matériaux.

Parallèlement, les verres d'aluminoborates de baryum et de calcium ont été étudiés pour évaluer leur compatibilité en tant que joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température. Après avoir sélectionné des compositions de verres en se basant, notamment, sur les propriétés de dilatation thermique rapportées dans la littérature, ces verres ont été élaborés. Les compositions des ces verres homogènes ont été déterminées par microsonde électronique (EPMA) et sont proches des compositions visées. Des analyses thermiques différentielles effectuées sur les verres ont montré que les verres évoluaient en température et notamment aux températures de fonctionnement des EHT (700 - 850°C). De plus, les analyses dilatométriques ont permis de constater que seuls deux des verres (BaBAI-39.8-55.2-5 et BaBAI-45-30-25) ont un CET<sub>300–400°C</sub> compris entre  $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ , gamme imposée par le cahier des charges.

Des traitements thermiques sur poudre de verre ont été effectués afin de caractériser la cristallisation des échantillons. Le premier traitement thermique a été effectué à la température de début du premier pic de cristallisation (T<sub>x1</sub>). Le second traitement thermique a été effectué à 750°C, température choisie comme température moyenne de fonctionnement des EHT sur leur durée de fonctionnement. L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre a permis d'identifier les phases cristallines obtenues sauf pour l'échantillon de poudre de verre BaBAI-40-35-25 traité thermiquement à 750°C pendant 1 h. Les observations MEB révèlent que l'échantillon est multi-phasique et l'identification des phases cristallines par DRX et

diffraction des rayons-X en température (VT-DRX) n'a pas été concluante.

Les analyses dilatométriques ont montré une quasi systématique diminution des valeurs de CET<sub>300–400°C</sub> des vitrocéramiques par rapport aux verres initiaux dont les valeurs de CET<sub>300–400°C</sub> sont dans la gamme  $8.9 - 10.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ , ce qui est inférieur (ou en limite basse pour les verres BaBAL-39.8-55.2-5 et BaBAL-45-30-25) à la gamme du cahier des charges ( $10 - 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). L'évolution des CET suite aux traitements thermiques a pu être détaillée en reliant CET des vitrocéramiques aux CET des phases cristallines obtenues et à leurs proportions estimées dans les échantillons.

Enfin, la durabilité chimique des verres d'aluminoborates de baryum et de calcium a été évaluée. Pour cela, un test préliminaire de durabilité chimique face à l'eau a été conduit sur les échantillons verre. Ce test a montré que les pertes de masse, à température ambiante, des verres d'aluminoborates de baryum et de calcium sont 20 à 25 fois plus élevées en comparaison d'un verre de référence issu du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Ce test préliminaire reste à être approfondi afin d'évaluer si ces vitesses de lixiviation sont rédhibitoires dans le cadre de l'utilisation de ces verres en tant que joint d'étanchéité pour EHT. Les mécanismes d'altération en phases vapeur étant différents de ceux en phase liquide, des tests avec une atmosphère représentative des EHT (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) devront également être conduits. Les échantillons vitrocéramiques devront également subir ces tests afin de déterminer si la cristallisation a une influence bénéfique sur la durabilité chimique.

Au vu de l'ensemble des résultats exposés, les verres d'aluminoborates de baryum et de calcium, ainsi que les vitrocéramiques associées, ne semblent pas être des candidats adaptés en tant que joint d'étanchéité pour des électrolyseurs haute température. Cependant, la gamme de CET atteignable par ces systèmes (vitreux et vitrocéramiques) pourrait leur permettre une utilisation dans d'autres applications de scellement à basse température ou n'impliquant pas d'atmosphère humide.



# A

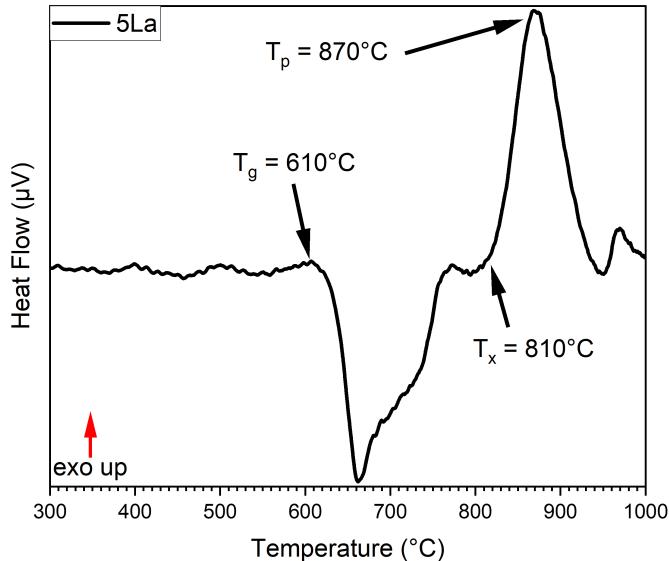
## Annexes

## A.1 Élaboration et caractérisations du verre 5La

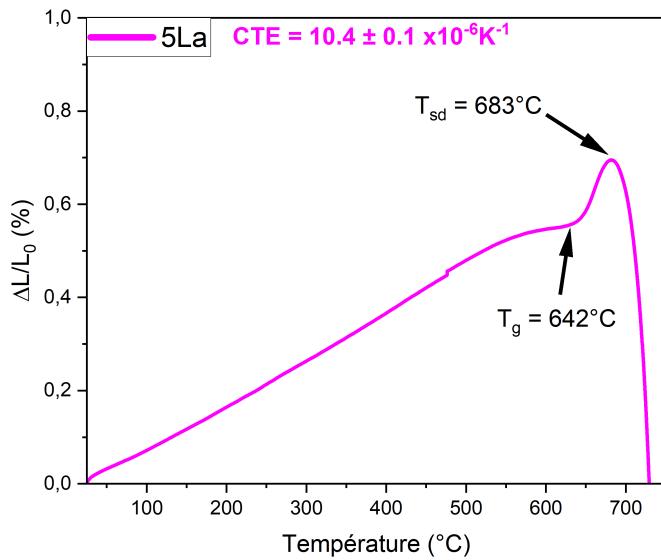
Cette annexe présente les résultats concernant le verre 5La. Celui-ci a été élaboré afin d'évaluer l'impact de cet élément sur le système vitreux et, d'étudier un potentiel effet d'inhibiteur de nucléation de cet oxyde sur le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83, 101]. Il est également rapporté que l'ajout de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des systèmes type BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente le CET du verre, mais également celui de la vitrocéramique résultante [99, 100]. Les données brutes présentées dans cette annexe suivent le déroulement du [Chapitre 4](#). Ce verre a été préparé en suivant les mêmes protocoles que pour les verres du [Chapitre 4](#).

**Tableau A.1:** Composition du verre 5La: composition nominale visée, déterminée par EDS et par EPMA.  
Le lanthane est calculé par différence.

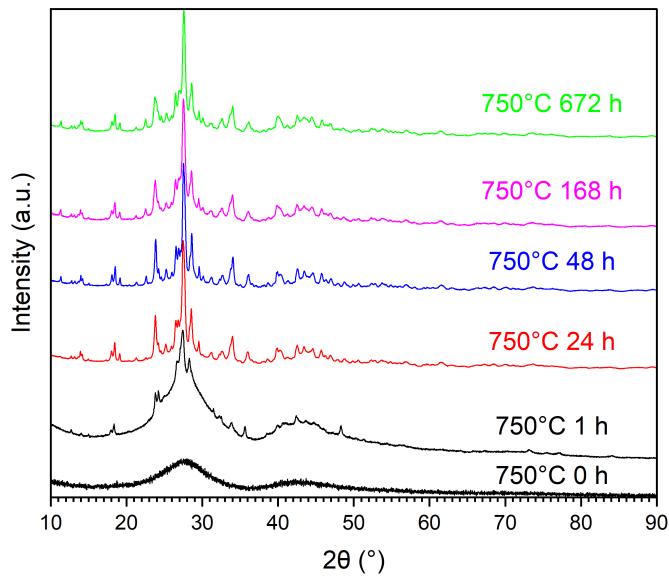
Nom	Technique d'analyse	Composition (% molaire)						Rapport BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
5La	Visée	39.71	13.87	8.93	5.00	31.07	1.43	21.8
	EDS	40.60 ± 0.15	10.72 ± 0.14	9.49 ± 0.02	5.13 ± 0.14	32.13 ± 0.25	1.94 ± 0.06	16.6
	EPMA	39.06 ± 0.11	14.61 ± 0.28	8.50 ± 0.06	4.74 ± 0.45	31.28 ± 0.20	1.81 ± 0.04	17.3



**Figure A.1:** Courbes ATD du verre 5La.



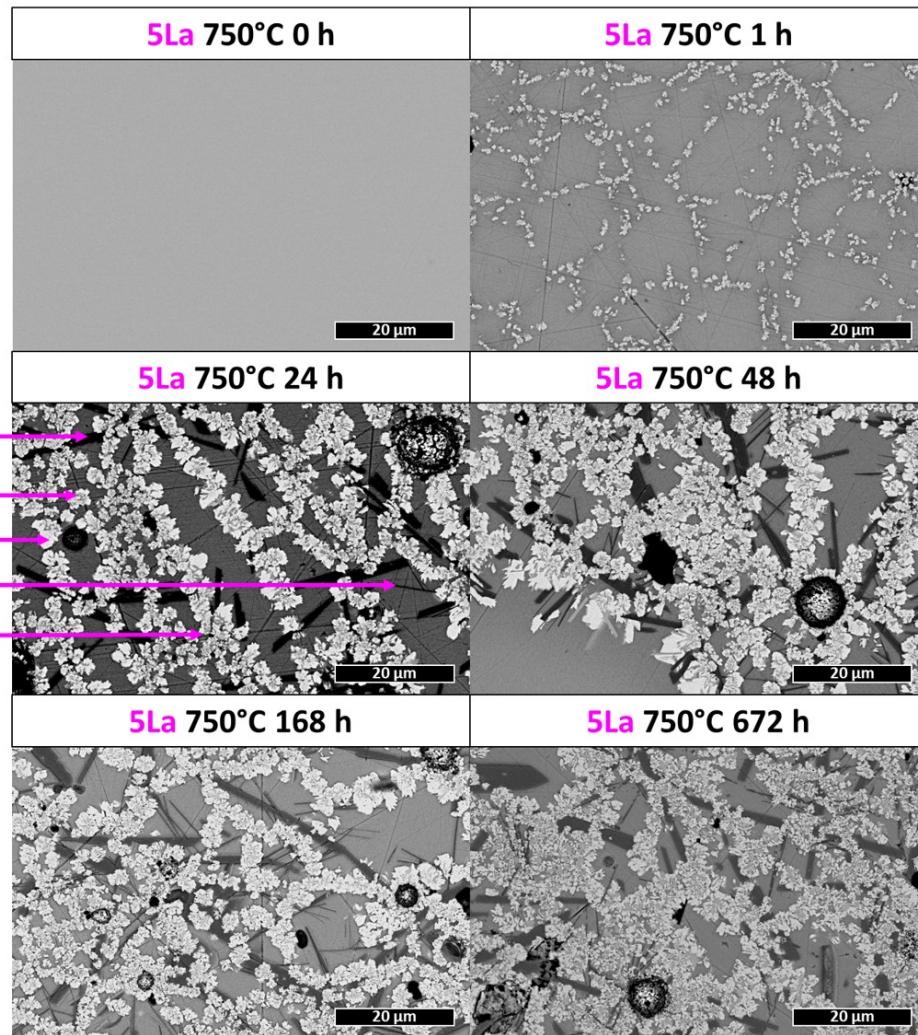
**Figure A.2:** Dilatogramme du verre 5La.



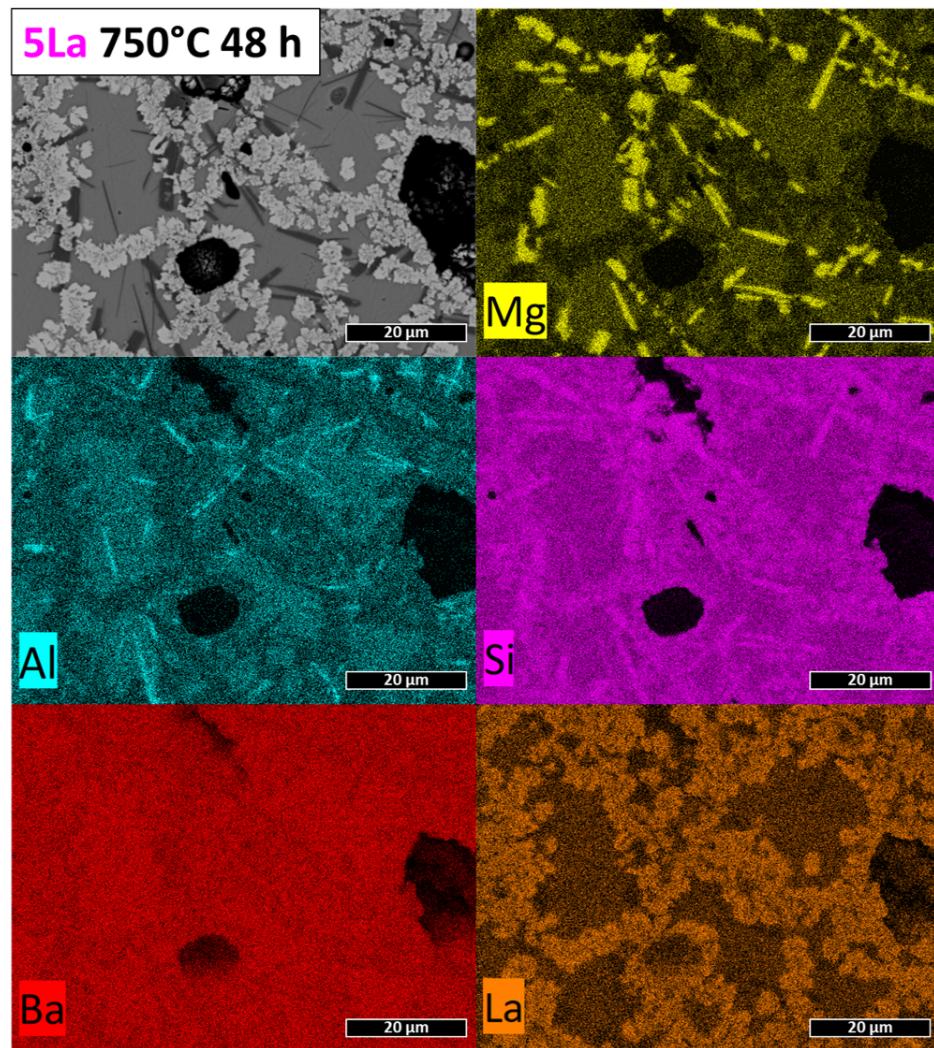
**Figure A.3:** Diagramme de diffraction des rayons-X des vitrocéramiques dérivées du verre 5La.

**Tableau A.2:** Phases cristallines identifiées dans les échantillons du verre 5La traités thermiquement à 750°C pendant 1, 24, 48, 168, et 672 h.

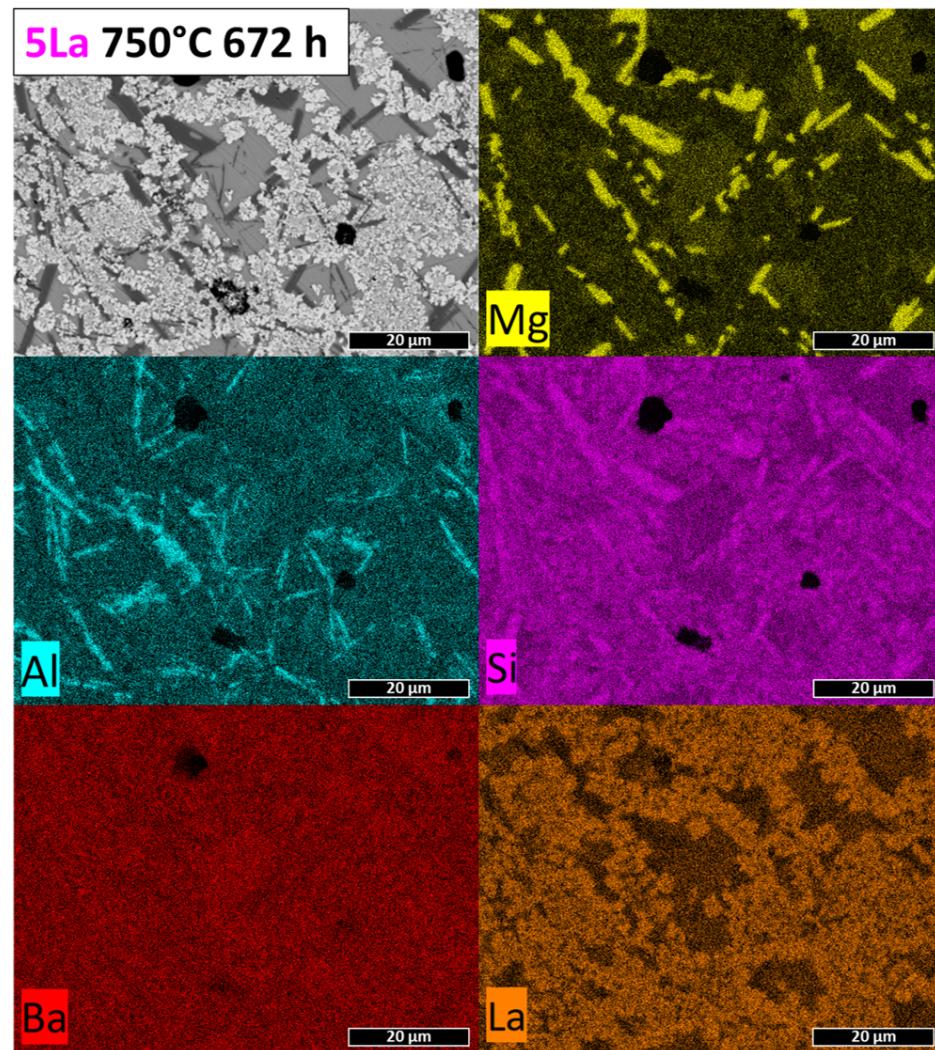
Verre	5La				
Durée de traitement thermique	1 h	24 h	48 h	168 h	672 h
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)	X	X	X	X	X
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)		X	X	X	X
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Hexagonal (PDF 04-021-2925)		X	X	X	X
Ba <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (PDF 04-024-2183)	X	X	X	X	X
Phase amorphe	X	X	X	X	X



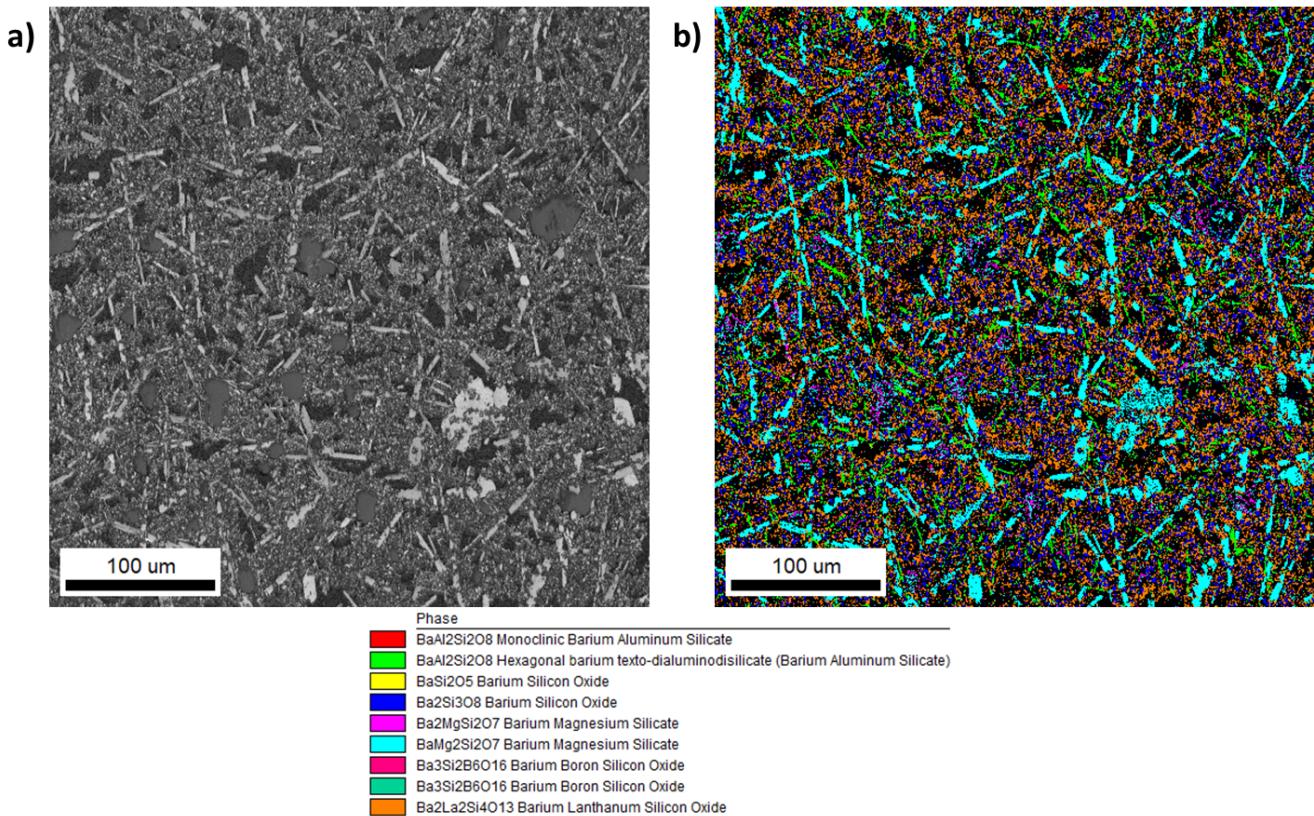
**Figure A.4:** Clichés MEB-BSE des échantillons vitrocéramiques obtenus après traitement thermique du verre 5La. Échelle = 20 μm.



**Figure A.5:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 48 h de traitement thermique à 750°C du verre 5La. Échelle = 20 µm.



**Figure A.6:** Cartographie élémentaire (MEB-EDS) de l'échantillon vitrocéramique obtenu après 672 h de traitement thermique à 750°C du verre 5La. Échelle = 20 µm.



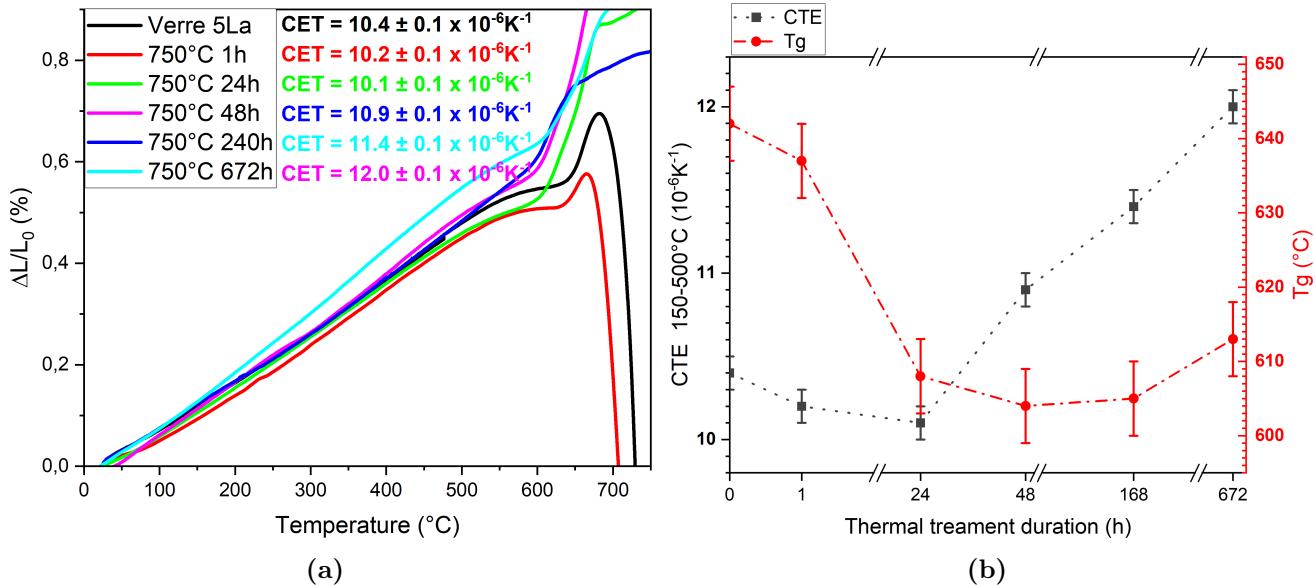
**Figure A.7:** Cartographies EBSD de l'échantillon vitrocéramique obtenu après un traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 5La avec a) image contrastée par la qualité d'indexation des clichés de diffraction (400×400  $\mu\text{m}^2$ , pas de 0.2  $\mu\text{m}$ , échelle = 100  $\mu\text{m}$ ), b) cartographie 400×400  $\mu\text{m}^2$ , pas de 0.2  $\mu\text{m}$ , échelle = 100  $\mu\text{m}$ .

**Tableau A.3:** Quantification surfacique des phases dans l'échantillon de vitrocéramique issue du traitement thermique de 672 h à 750°C du verre 5La. M = monoclinique, H = hexagonal.

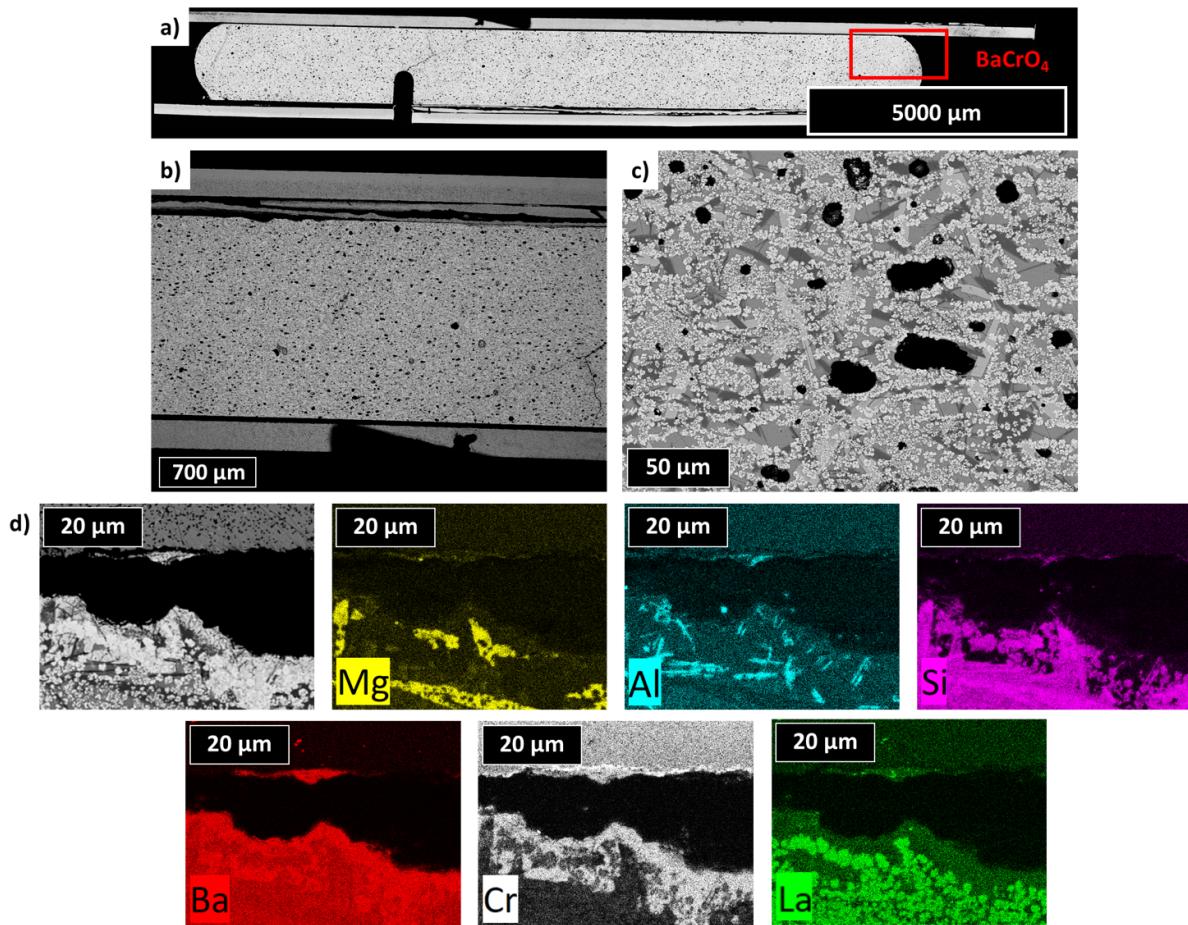
Verre 5La traité thermiquement 672 h à 750°C	
Surface d'analyse ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	400×400
Phase	Quantification (% surfacique)
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H	4.3
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8.6
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	11.0
Ba <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	17.5
Non-indexée	58.6
Rapport $\frac{\text{Monoclinique}}{\text{Hexagonal+Monoclinique}} \times 100 (\%)$	0

**Tableau A.4:** Coefficients d'expansion thermiques des phases cristallines identifiées dans les vitrocéramiques du verre 5La.

Phase	CET ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	Référence
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)	12.6	[8]
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	10 - 14	[140]
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	8.0	[3, 88, 89]
Ba <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (PDF 04-024-2183)	10.4	[163]



**Figure A.8:** (a) Dilatogrammes des vitrocéramiques issues du verre 5LaAl. (b) Évolution du CET<sub>150–500°C</sub> et de la T<sub>gd</sub> des vitrocéramiques issues du verre 5La.



**Figure A.9:** Clichés MEB-BSE de la pastille de verre 5La après test d’interaction joint/interconnecteurs. a) échelle = 5000  $\mu\text{m}$ , b) échelle = 700  $\mu\text{m}$ , c) échelle = 50  $\mu\text{m}$ . d) Cartographie élémentaire montrant la présence de  $\text{BaCrO}_4$ , échelle = 20  $\mu\text{m}$ .

L’étude de ce système vitreux contenant du lanthane a permis de mettre en évidence l’effectivité augmentation du CET du verre initial ([Figure A.2](#)) et des vitrocéramiques résultantes ([Figure A.8](#)), suite à la cristallisation de phases dont le CET est élevé ([Tableau A.4](#)). La structure des vitrocéramiques issues des traitements thermiques à 750°C ne semble pas évoluer radicalement, même après 672 h. De plus, dans ces échantillons, la phase  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  monoclinique n’est pas détectée. Après 672 h de traitement thermique, seuls 4.3% surfaciques de cristaux de la phase  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  hexagonal sont détectés ([Tableau A.3](#)). Enfin, l’étude du verre en interaction avec les interconnecteurs en AISI441 semble montrer l’obtention d’un matériau visuellement beaucoup moins poreux que les verres sans lanthane. Cependant, la phase  $\text{BaCrO}_4$  y est également détectée. Pour conclure, ce verre semble avoir des propriétés en accord avec son application en tant que joint d’étanchéité pour électrolyseurs haute température.

## A.2 Définitions des facteurs d'accords pour les affinements par la méthode de Rietveld

Ces définitions sont issues de la documentation technique du logiciel *HighScore(Plus)* (*Malvern Panalytical*) (v5.2).

1. Le facteur de profil  $R_p$  ou "R profile"

$$R_p = \frac{\sum |Y_{ci} - Y_i|}{\sum Y_i} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

2. Le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  ou "Weighted R profile"

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i(Y_i - Y_{ci})^2}{\sum w_i Y_i^2}} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

avec  $w_i$  [138] :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[Y_i]} \quad (\text{A.3})$$

3. Le facteur  $R_{Bragg}$  pour chaque phase  $\Phi$

$$R_{Bragg,\Phi} = \frac{\sum |I_{hkl} - I_{hkl,c}|}{\sum I_{hkl}} \times 100 \quad (\text{A.4})$$

avec  $I_{hkl}$  l'intensité intégrée de la réflexion  $hkl$

4. Le facteur  $R_{exp}$  ou "R expected"

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i Y_i^2}} \times 100 \quad (\text{A.5})$$

avec N le nombre de points du diffractogramme et P le nombre de paramètres affinés.

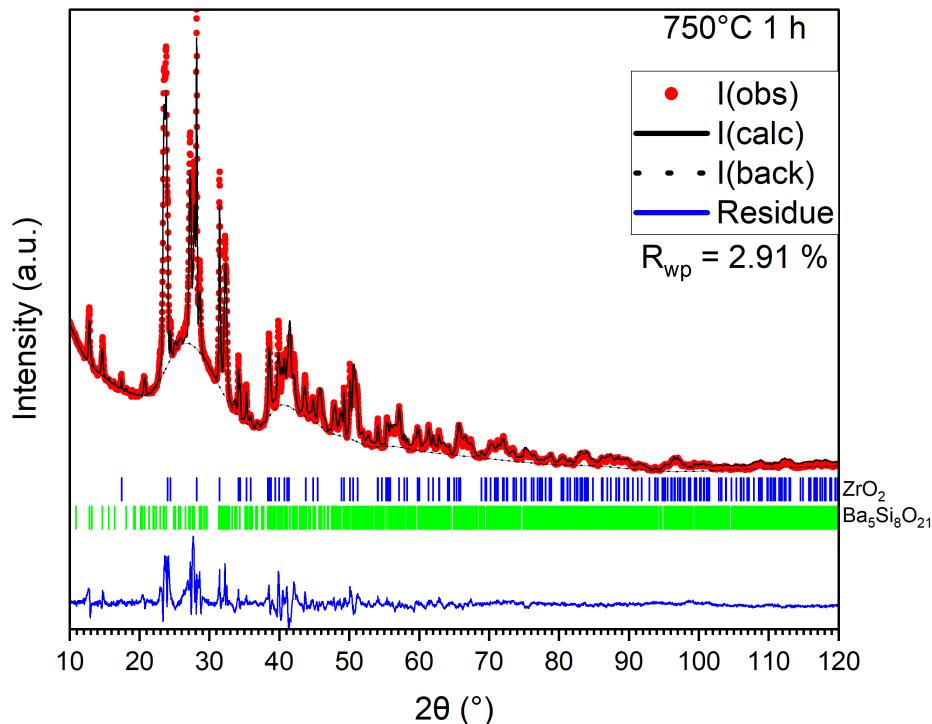
(N-P) représente le degré de liberté.

5. Le  $\chi$  ou "Goodness of Fit"

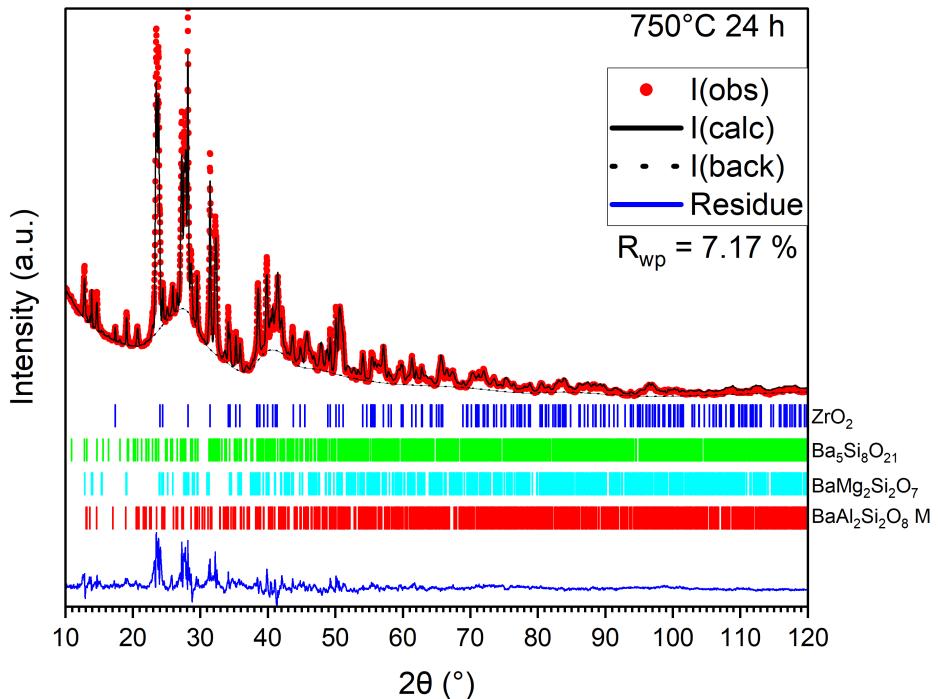
$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{A.6})$$

## A.3 Affinements des diagrammes de diffraction des rayons-X par la méthode de Rietveld

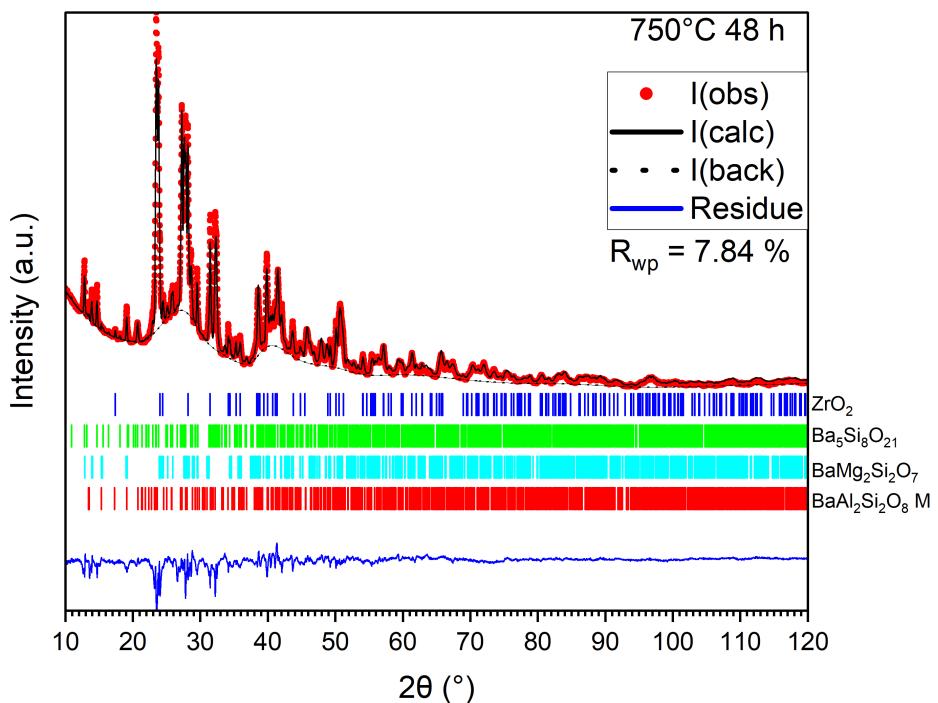
### A.3.1 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 1.5Al



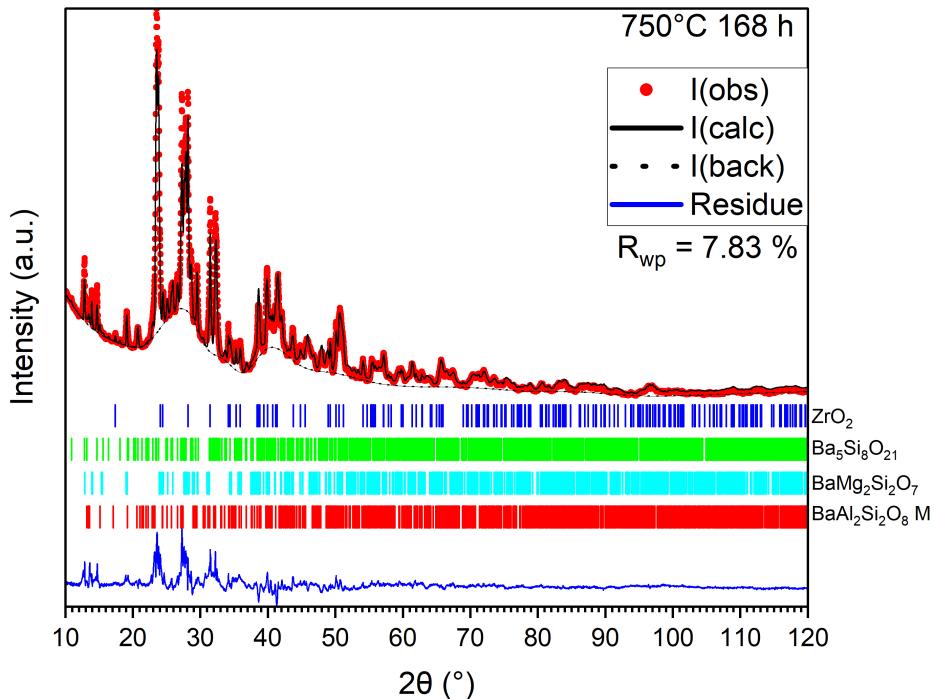
**Figure A.10:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C



**Figure A.11:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C



**Figure A.12:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C

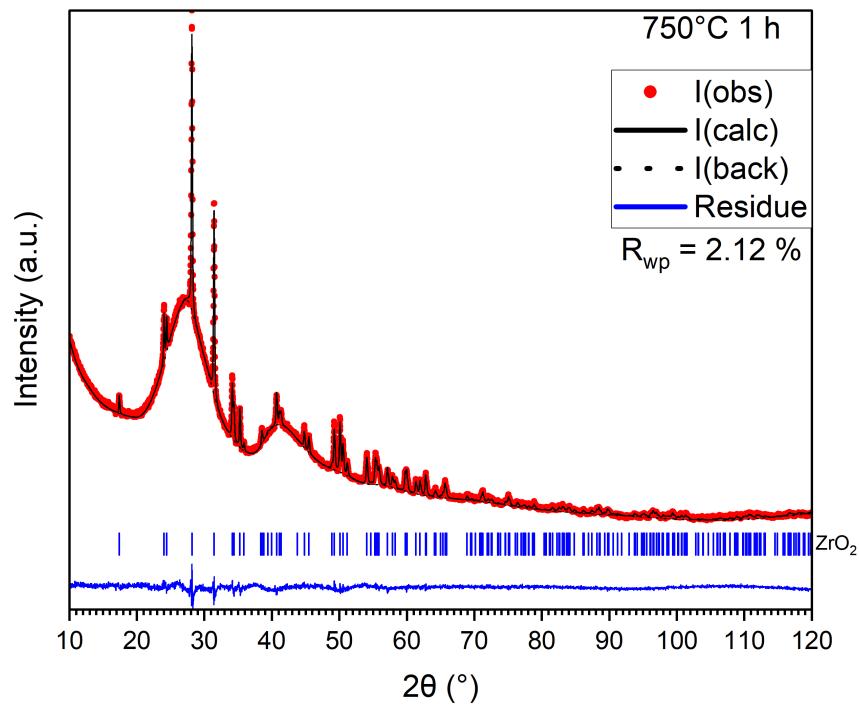


**Figure A.13:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 1.5Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C

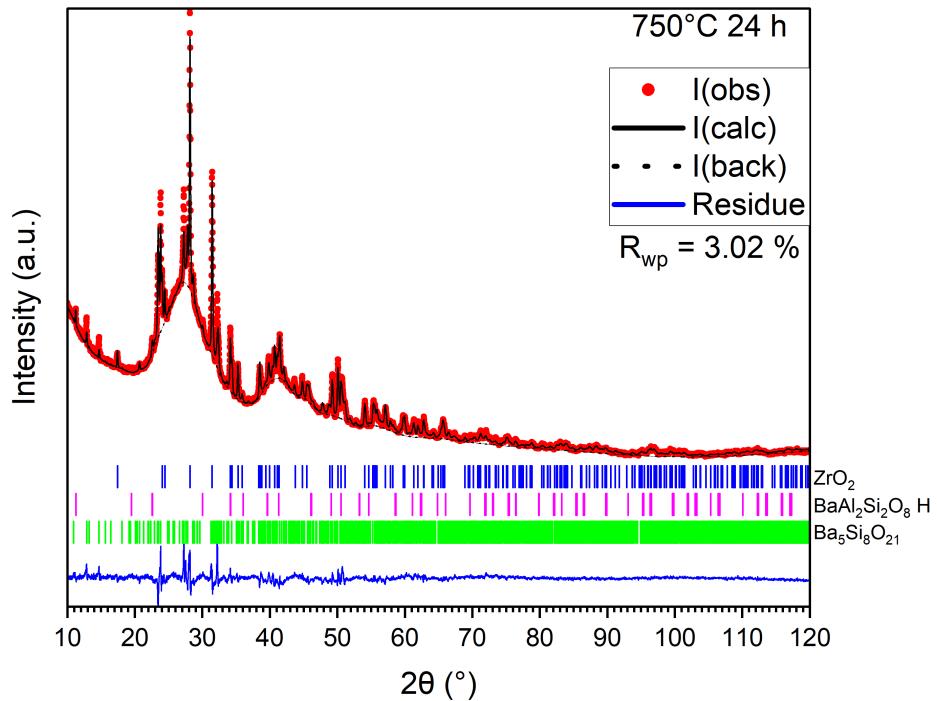
**Tableau A.5:** Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 1.5Al.

Vitrocéramiques 1.5Al	1 h	24 h	48 h	168 h
R expected	1.54	1.35	1.36	1.35
R profile	2.15	5.60	5.63	6.12
Weighted R profile	2.91	7.17	7.14	7.84
Goodness of Fit	1.89	5.31	5.25	5.82
Phases cristallines	$R_{Bragg}$			
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	5.03	6.25	6.00	7.10
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	5.55	5.35	6.20
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	4.45	4.24	5.01
ZrO <sub>2</sub> (PDF 00-036-0420)	4.15	5.30	5.84	6.00

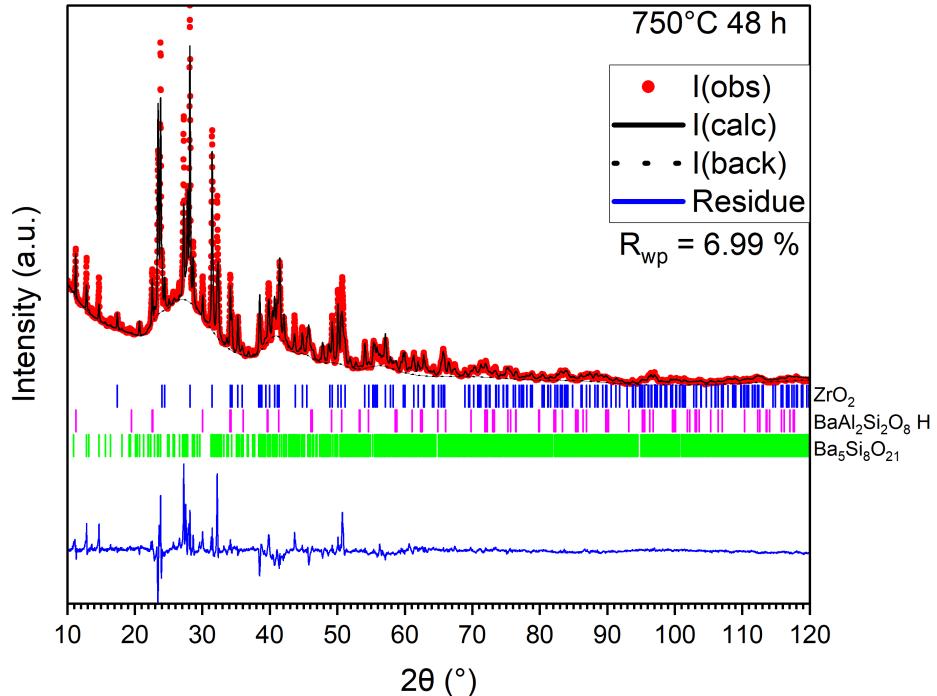
### A.3.2 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 3.0Al



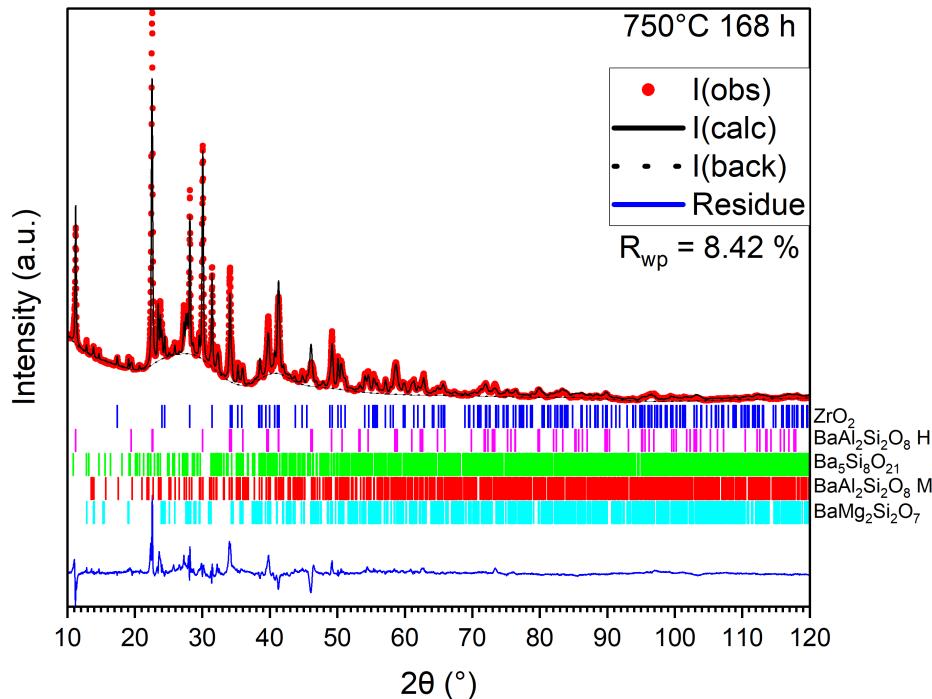
**Figure A.14:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 1 h à 750°C



**Figure A.15:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C



**Figure A.16:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C

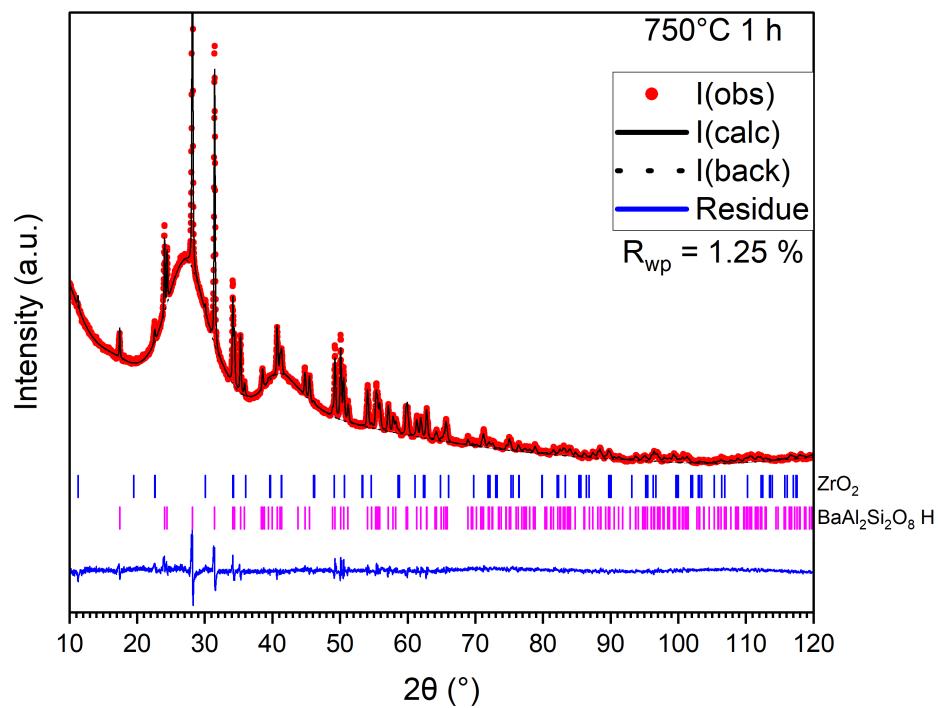


**Figure A.17:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 3.0Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C

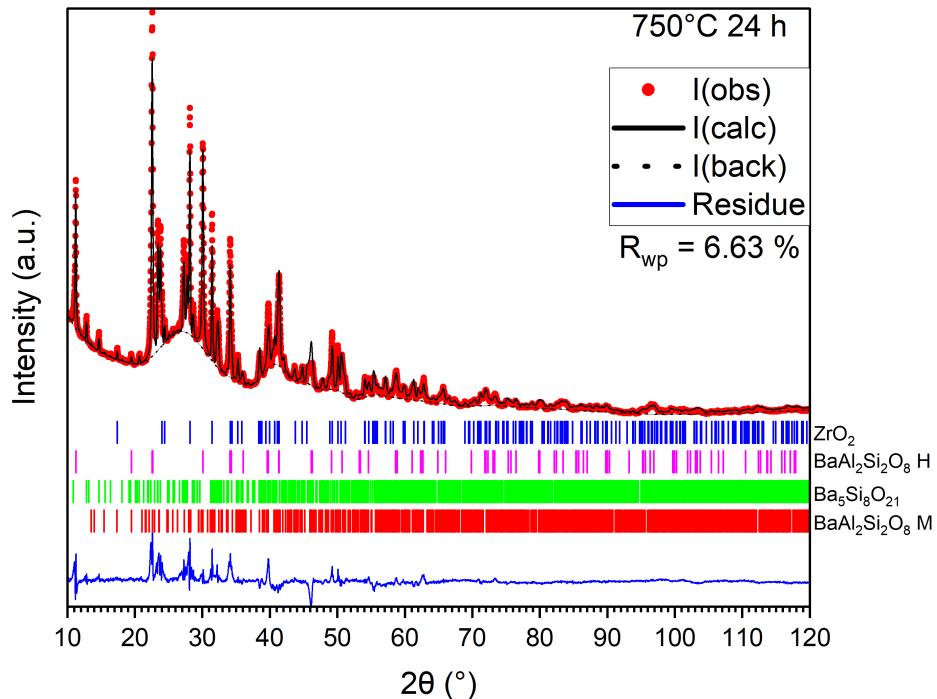
**Tableau A.6:** Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 3.0Al.

Vitrocéramiques 3.0Al	1 h	24 h	48 h	168 h
R expected	1.34	1.33	1.35	1.33
R profile	1.68	2.21	4.77	6.20
Weighted R profile	2.12	3.02	6.99	8.42
Goodness of Fit	1.58	2.26	5.18	6.34
Phases cristallines	$R_{\text{Bragg}}$			
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	-	2.58	6.61	6.42
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	-	-	-	5.57
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	-	1.47	4.90	9.29
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	-	-	3.97
ZrO <sub>2</sub> (PDF 00-036-0420)	1.25	1.40	4.16	5.42

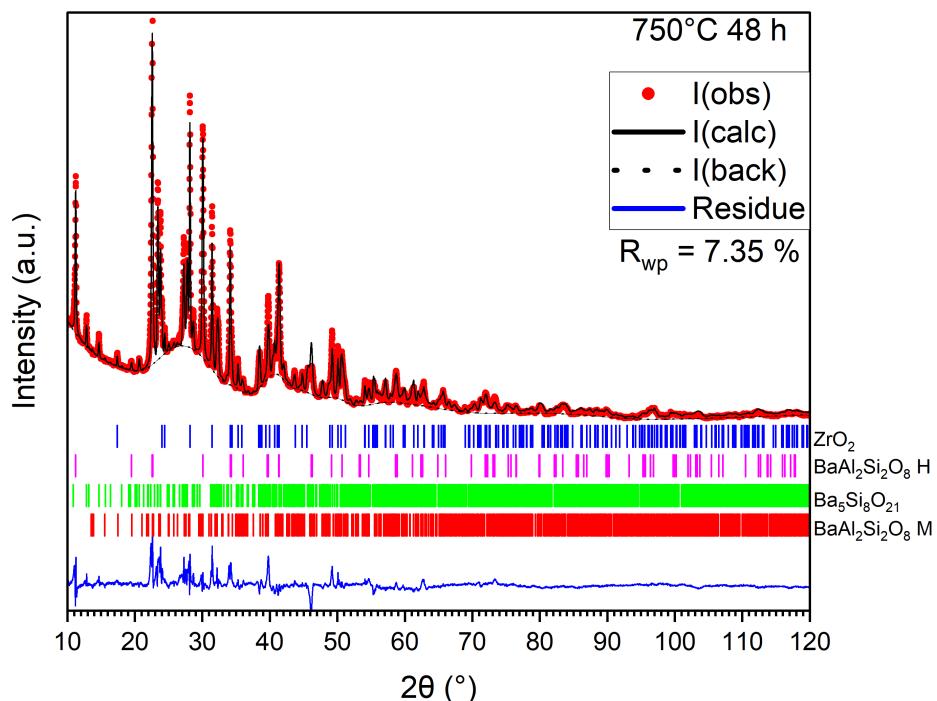
### A.3.3 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 4.5Al



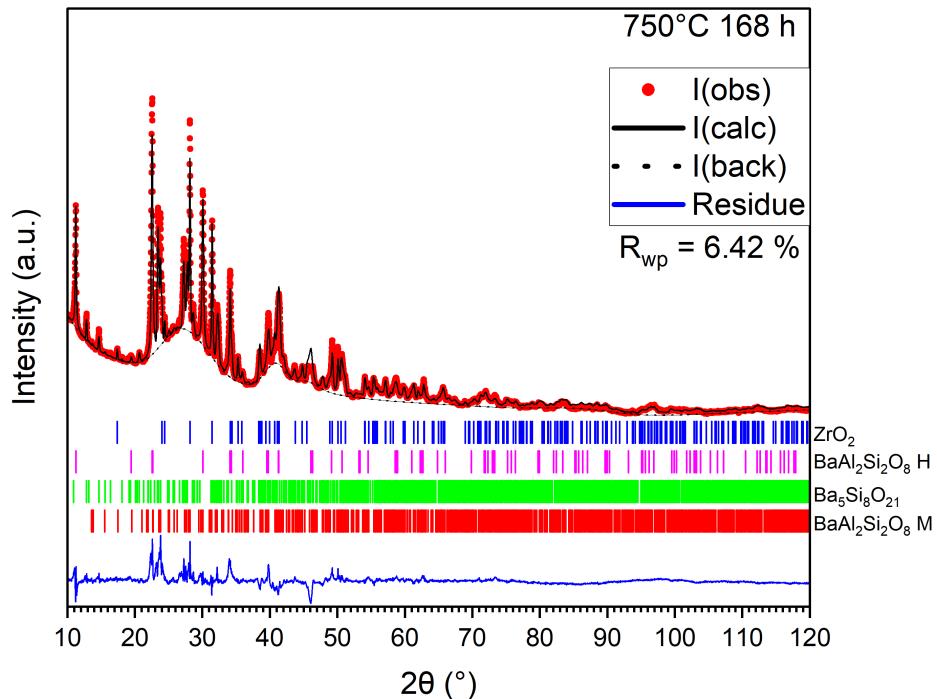
**Figure A.18:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 4.5Al après un traitement thermique de 1 h à  $750^{\circ}\text{C}$



**Figure A.19:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 4.5Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C



**Figure A.20:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 4.5Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C

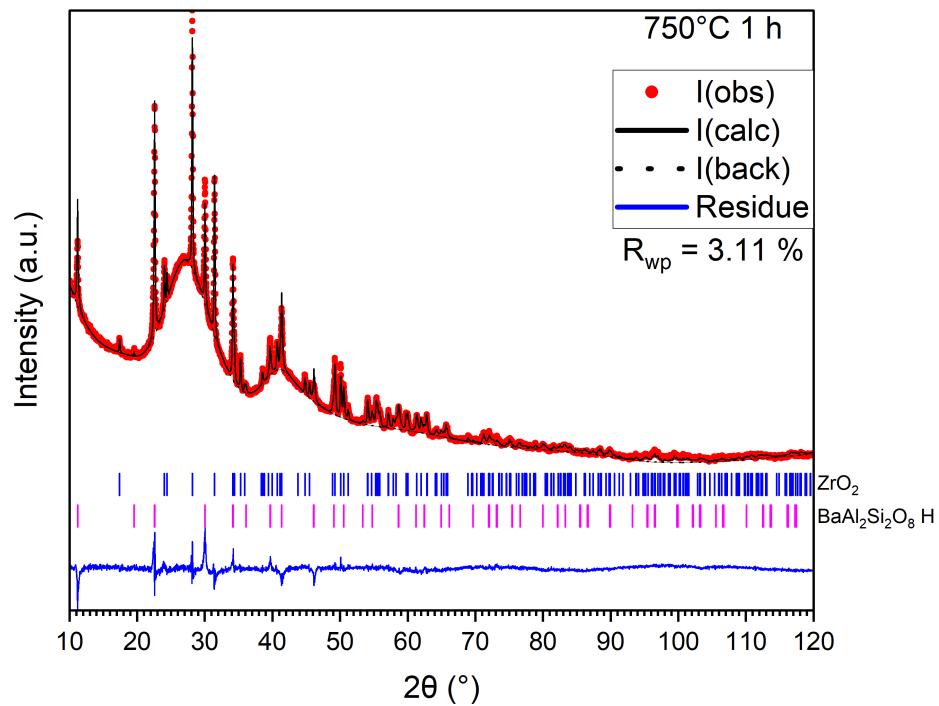


**Figure A.21:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 4.5Al après un traitement thermique de 168 h à 750°C

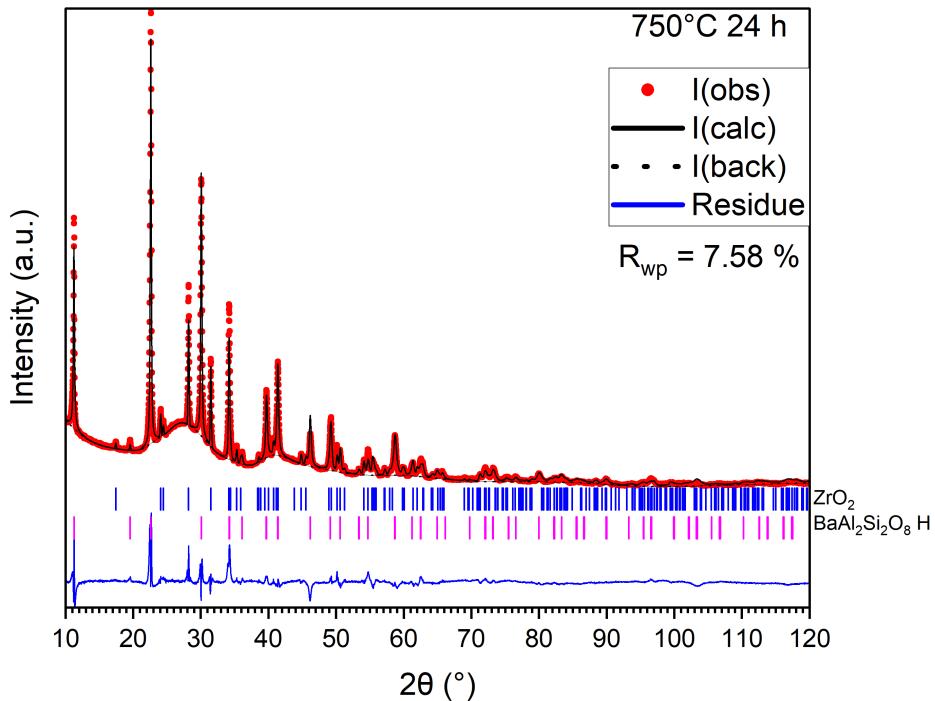
**Tableau A.7:** Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 4.5Al.

Vitrocéramiques 4.5Al	1 h	24 h	48 h	168 h
R expected	1.33	1.31	1.33	1.31
R profile	1.78	4.71	5.36	4.62
Weighted R profile	1.25	6.63	7.35	6.42
Goodness of Fit	1.89	5.05	5.27	4.97
Phases cristallines	$R_{Bragg}$			
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	-	5.88	6.18	5.62
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	1.78	6.52	7.19	6.17
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	2.51	2.32	1.99
ZrO <sub>2</sub> (PDF 00-036-0420)	1.20	6.30	6.30	5.12

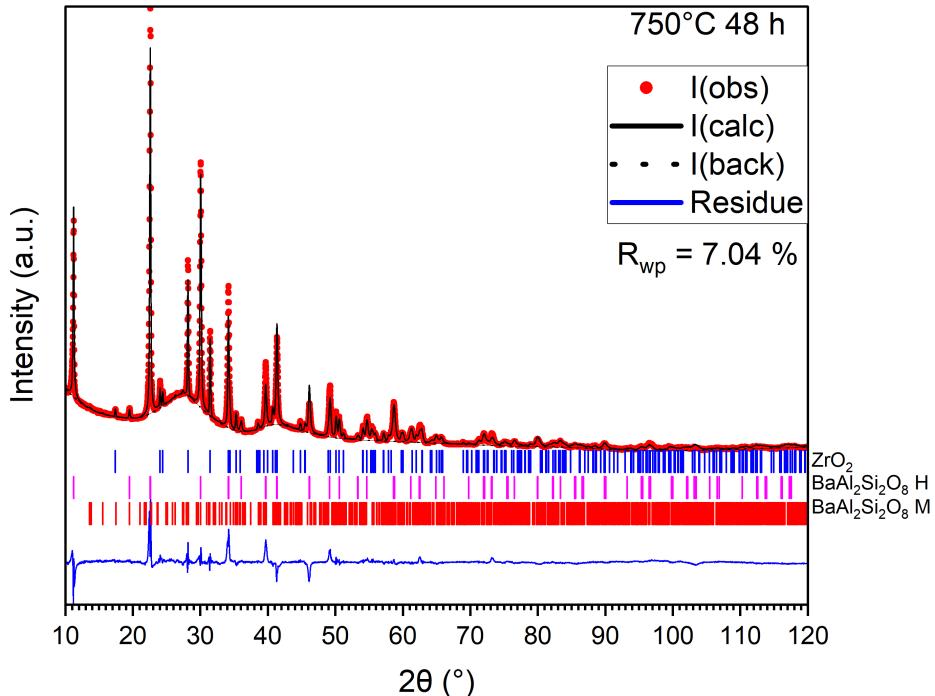
### A.3.4 Affinements pour les vitrocéramiques dérivées du verre 6.0Al



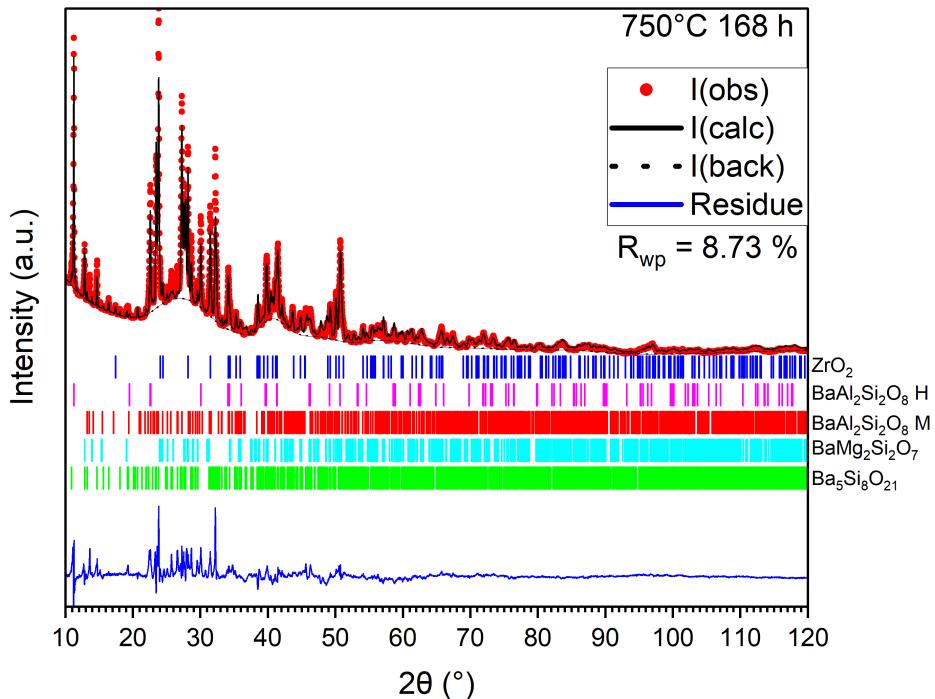
**Figure A.22:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 6.0Al après un traitement thermique de 1 h à  $750^\circ\text{C}$



**Figure A.23:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 6.0Al après un traitement thermique de 24 h à 750°C



**Figure A.24:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 6.0Al après un traitement thermique de 48 h à 750°C



**Figure A.25:** Diagramme de diffraction des rayons-X affiné de la vitrocéramique dérivée du verre 6.0Al après un traitement thermique de 168 h à  $750^{\circ}\text{C}$

**Tableau A.8:** Facteurs d'accord associés aux affinements des diagrammes de diffraction des rayons-x des échantillons vitrocéramiques issus du verre 6.0Al.

Vitrocéramiques 6.0Al	1 h	24 h	48 h	168 h
R expected	1.32	1.31	1.31	1.32
R profile	2.18	5.18	4.63	6.73
Weighted R profile	3.11	7.58	7.04	8.73
Goodness of Fit	2.35	5.78	5.35	6.61
Phases cristallines	$R_{\text{Bragg}}$			
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (PDF 01-090-6181)	-	-	-	6.71
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (PDF 04-016-9428)	-	-	-	5.95
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ hexagonal (PDF 04-021-2925)	4.12	6.80	8.43	7.01
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ monoclinique (PDF 04-024-3167)	-	-	2.29	7.35
$\text{ZrO}_2$ (PDF 00-036-0420)	2.07	6.28	3.64	6.86

## A.4 Masses volumiques calculées des phases cristallines

Formule du calcul de la masse volumique ( $\rho$ ) d'une phase cristalline [Equation A.7](#) :

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_a \times V_m} \quad (\text{A.7})$$

Avec  $Z$  nombre d'unité formulaire de la maille,  $M$  masse molaire de la phase,  $N_a$  nombre d'Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$ ) et  $V_m$  volume de la maille.

**Tableau A.9:** Masses volumiques calculées des phases cristallines d'après les données cristallographiques.

Phase cristalline	Z	$M$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$V_m$ (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	Référence
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (PDF 01-090-6181)	4	1247.4	2108.04	3.9	[133]
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (PDF 04-012-8807)	4	486.9	813.54	4.0	[134]
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-016-9428)	8	354.1	1266.44	3.7	[164]
Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF 04-015-5283)	4	467.2	714.34	4.3	[165]
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> hexagonal (PDF 04-021-2925)	1	375.5	189.5	3.3	[166]
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> monoclinique (PDF 04-024-3167)	8	375.5	1373.02	3.4	[167]
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (PDF 04-020-4114)	1	789.0	314.13	4.2	[168]

## A.5 Coefficients d'expansion thermique et températures de transition vitreuse des échantillons du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

**Tableau A.10:** Coefficients d'expansion thermique (CET<sub>150–500°C</sub>) des échantillons du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO déterminés par dlatométrie. Les CET<sub>150–500°C</sub> sont donnés avec une incertitude de  $\pm 0.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

Verre	1.5Al	3.0Al	4.5Al	6.0Al	5La
Durée du traitement thermique (h)	CET <sub>150–500°C</sub> ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )				
0	10.1	10.2	8.3	8.3	10.4
1	-	8.3	8.6	8.5	10.2
24	-	8.6	8.5	8.3	10.1
48	10.0	8.0	8.5	8.0	10.9
168	-	9.1	9.6	9.7	11.4
672	11.1	10.6	10.0	9.8	12.0

**Tableau A.11:** Températures de transition vitreuse (T<sub>gd</sub>) des échantillons du système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO déterminées par dlatométrie. Les T<sub>gd</sub> sont données avec une incertitude de  $\pm 5^\circ C$ .

Verre	1.5Al	3.0Al	4.5Al	6.0Al	5La
Durée du traitement thermique (h)	T <sub>gd</sub> (°C)				
0	630	632	636	632	642
1	-	640	637	637	637
24	-	636	619	616	608
48	609	632	616	621	604
168	-	617	620	627	605
672	∅	658	619	612	613

# B

## Bibliographie

## Références

- [1] Uwe Remme. “Global Hydrogen Review 2024”. en. In: *IAE* (2024). URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>.
- [2] Marc Fontecave, Sébastien Candel, and Thierry Poinsot. *L'hydrogène aujourd'hui et demain*. Fr. Tech. rep. Comité de Prospective en énergie. Académie des sciences, Apr. 2024. URL: [https://www.academie-sciences.fr/pdf/rapport/rapport\\_hydrogene\\_2024.pdf](https://www.academie-sciences.fr/pdf/rapport/rapport_hydrogene_2024.pdf).
- [3] M. K. Mahapatra and K. Lu. “Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review”. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 67.5 (Feb. 2010), pp. 65–85. ISSN: 0927-796X. DOI: [10.1016/j.mser.2009.12.002](https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.12.002). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X09001119>.
- [4] J. Aicart et al. “Component analysis of a 25-cell stack following 6.7 kh of high temperature electrolysis”. en. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 93 (Dec. 2024), pp. 562–573. ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.11.045](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.045). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319924046998>.
- [5] Rémi Moles et al. “Study of a Glass-Ceramic Seal Porosity”. en. In: *ECS Transactions* 111.6 (May 2023), p. 2377. ISSN: 1938-5862. DOI: [10.1149/11106.2377ecst](https://doi.org/10.1149/11106.2377ecst). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/11106.2377ecst/meta>.
- [6] Dieter Gödeke and Ulf Dahlmann. “Study on the crystallization behaviour and thermal stability of glass-ceramics used as solid oxide fuel cell-sealing materials”. en. In: *Journal of Power Sources*. Fuel Cells Science & Technology 2010 196.21 (Nov. 2011), pp. 9046–9050. ISSN: 0378-7753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2010.12.054](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.054). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310022627>.
- [7] Annabelle Laplace et al. “Study of the Crystallization in a Glass-Ceramic Seal”. en. In: *ECS Transactions* 111.6 (May 2023), p. 2369. ISSN: 1938-5862. DOI: [10.1149/11106.2369ecst](https://doi.org/10.1149/11106.2369ecst). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/11106.2369ecst/meta>.
- [8] Jochen Schilm, Mihails Kusnezoff, and Axel Rost. “Glass Ceramic Sealants for Solid Oxide Cells”. en. In: *High Temperature Electrolysis*. Ed. by Miguel Angel Laguna-Bercero. Lecture

- Notes in Energy. Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 153–205. ISBN: 978-3-031-22508-6. DOI: [10.1007/978-3-031-22508-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-031-22508-6_7). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-031-22508-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-031-22508-6_7).
- [9] Andrey O. Zhigachev et al. “The effect of CaO/MgO content on properties of barium aluminosilicate sealants for solid oxide fuel cells”. en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 628 (Mar. 2024), p. 122842. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2024.122842](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.122842). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309324000231>.
  - [10] Richard K Brow and R D Watkins. “Sealing Glasses for Titanium and Titanium Alloys”. en. 5104738. 1988.
  - [11] Chikara Hirayama. “Properties of Aluminoborate Glasses of Group II Metal Oxides: I, Glass Formation and Thermal Expansion”. en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 44.12 (1961), pp. 602–606. ISSN: 1551-2916. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1961.tb11666.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11666.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11666.x>.
  - [12] V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner. “Composition Dependence of Thermal Expansion and Glass Transition Temperature for Barium Aluminoborate Glasses”. en. In: *Glass Physics and Chemistry* 27.1 (Jan. 2001), pp. 54–61. ISSN: 1608-313X. DOI: [10.1023/A:1009511904864](https://doi.org/10.1023/A:1009511904864). URL: <https://doi.org/10.1023/A:1009511904864>.
  - [13] V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner. “Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses”. en. In: *Glass Physics and Chemistry* 29.2 (Mar. 2003), pp. 127–136. ISSN: 1608-313X. DOI: [10.1023/A:1023498823701](https://doi.org/10.1023/A:1023498823701). URL: <https://doi.org/10.1023/A:1023498823701>.
  - [14] B. Z. Pevzner, V. P. Klyuev, and I. G. Polyakova. “Thermal Expansion of BaO · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Vitreous and Crystalline States: I. Thermal Expansion and Density of Barium Diborate Prepared from Monolithic Glass of the Same Composition”. en. In: *Glass Physics and Chemistry* 31.5 (Sept. 2005), pp. 621–629. ISSN: 1087-6596, 1608-313X. DOI: [10.1007/s10720-005-0106-9](https://doi.org/10.1007/s10720-005-0106-9). URL: <https://link.springer.com/10.1007/s10720-005-0106-9>.
  - [15] V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner. “Thermal Expansion of BaO · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Vitreous and Crystalline States: II. Thermal Expansion of Polycrystalline Barium Diborate Prepared by Crystallization of Glass Powder of the Same Composition”. en. In: *Glass Physics and Chemistry* 31.5 (Sept. 2005), pp. 630–636. ISSN: 1087-6596, 1608-313X. DOI: [10.1007/s10720-005-0107-8](https://doi.org/10.1007/s10720-005-0107-8). URL: <https://link.springer.com/10.1007/s10720-005-0107-8>.
  - [16] V. P. Klyuev, B. Z. Pevzner, and I. G. Polyakova. “Influence of the cation nature on some dilatometric glass properties in the systems RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R=Mg, Ca, Sr, Ba)”. In: *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 47.4 (Aug. 2006), pp. 524–529.

- [17] Jimena Incer-Valverde et al. ““Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity”. In: *Energy Conversion and Management* 291 (Sept. 2023), p. 117294. ISSN: 0196-8904. DOI: [10.1016/j.enconman.2023.117294](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890423006404>.
- [18] France Hydrogène. *Trajectoire pour une grande ambition Hydrogène - Contribution de la filière au déploiement à 2030*. Sept. 2021. URL: <https://www.france-hydrogène.org/publication/trajetoire-pour-une-grande-ambition-hydrogène/>.
- [19] France Hydrogène. *PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU*. Feb. 2023. URL: <https://s3.production.france-hydrogène.org/uploads/sites/4/2019/09/Fiche-3.2.1-Electrolyse-de-leau-rev-fev.-2023-2-Th-A.pdf>.
- [20] Julie Mougin. “Production d’hydrogène par électrolyse de la vapeur d’eau à haute température”. fr. In: *L’actualité chimique* 466 (Oct. 2021), pp. 12–19. URL: <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/production-dhydrogène-par-electrolyse-de-la-vapeur-deau-a-haute-temperature-p12-n466/>.
- [21] Ludger Blum et al. “Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark”. en. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2.6 (2005), pp. 482–492. ISSN: 1744-7402. DOI: [10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x>.
- [22] Paul A. Lessing. “A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells”. en. In: *Journal of Materials Science* 42.10 (May 2007), pp. 3465–3476. ISSN: 0022-2461, 1573-4803. DOI: [10.1007/s10853-006-0409-9](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0409-9). URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0409-9>.
- [23] M.K. Mahapatra and K. Lu. “Seal glass for solid oxide fuel cells”. en. In: *Journal of Power Sources* 195.21 (Nov. 2010), pp. 7129–7139. ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2010.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.003). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310009419>.
- [24] J. F. B. Rasmussen, P. V. Hendriksen, and A. Hagen. “Study of Internal and External Leaks in Tests of Anode-Supported SOFCs”. en. In: *Fuel Cells* 8.6 (2008), pp. 385–393. ISSN: 1615-6854. DOI: [10.1002/fuce.200800019](https://doi.org/10.1002/fuce.200800019). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.200800019>.
- [25] Dilshat U. Tulyaganov et al. “Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications A brief review”. en. In: *Journal of Power Sources* 242 (Nov. 2013), pp. 486–502. ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.05.099](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.099). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313008896>.
- [26] NETL. *Seventh Edition Fuel Cell Handbook*. English. Tech. rep. United States, 2001. DOI: [10.2172/834188](https://doi.org/10.2172/834188). URL: <https://www.osti.gov/biblio/834188>.

- [27] Jeffrey W. Fergus. "Sealants for solid oxide fuel cells". en. In: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (Sept. 2005), pp. 46–57. ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.002). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305006737>.
- [28] K. Scott Weil, John S. Hardy, and Brian J. Koeppel. "New sealing concept for planar solid oxide fuel cells". en. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 15.4 (Aug. 2006), pp. 427–432. ISSN: 1544-1024. DOI: [10.1361/105994906X117233](https://doi.org/10.1361/105994906X117233). URL: <https://doi.org/10.1361/105994906X117233>.
- [29] Antonio G. Sabato et al. "Glass–Ceramic Sealants for Solid Oxide Cells Research at Politecnico di Torino: An Overview on Design, Sinter-Crystallization, Integration and Interfacial Issues". In: *Ceramics, Glass and Glass-Ceramics: From Early Manufacturing Steps Towards Modern Frontiers*. Ed. by Francesco Baino, Massimo Tomalino, and Dilshat Tulyaganov. Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 203–227. ISBN: 978-3-030-85776-9. DOI: [10.1007/978-3-030-85776-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-85776-9_6). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-85776-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-85776-9_6).
- [30] I. W. Donald et al. "Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass–ceramic-to-metal seals and coatings". en. In: *Journal of Materials Science* 46.7 (Apr. 2011), pp. 1975–2000. ISSN: 1573-4803. DOI: [10.1007/s10853-010-5095-y](https://doi.org/10.1007/s10853-010-5095-y). URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5095-y>.
- [31] Kulvir Singh and Trisha Walia. "Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell". en. In: *International Journal of Energy Research* 45.15 (2021), pp. 20559–20582. ISSN: 1099-114X. DOI: [10.1002/er.7161](https://doi.org/10.1002/er.7161). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.7161>.
- [32] A. G. Sabato et al. "Effect of electric load and dual atmosphere on the properties of an alkali containing diopside-based glass sealant for solid oxide cells". In: *Journal of Power Sources* 415 (Mar. 2019), pp. 15–24. ISSN: 0378-7753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.01.051](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.051). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775319300692>.
- [33] Jochen Schilm et al. "Stability of Glass Ceramic Sealants in Atmospheres with Increased Water Contents". en. In: *ECS Transactions* 111.6 (May 2023), pp. 2341–2350. ISSN: 1938-5862, 1938-6737. DOI: [10.1149/11106.2341ecst](https://doi.org/10.1149/11106.2341ecst). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/11106.2341ecst>.
- [34] Joelle C.W. Mah et al. "Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques". en. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.14 (Apr. 2017), pp. 9219–9229. ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.03.195](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915314610>.

- [35] J.A. Kilner, J. Druce, and T. Ishihara. "Electrolytes". en. In: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*. Elsevier, 2016, pp. 85–132. ISBN: 978-0-12-410453-2. DOI: [10.1016/B978-0-12-410453-2.00004-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00004-X). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012410453200004X>.
- [36] C. Lara et al. "Sintering of glasses in the system RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy". en. In: *Solid State Ionics* 170.3 (May 2004), pp. 201–208. ISSN: 0167-2738. DOI: [10.1016/j.ssi.2004.03.009](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.03.009). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273804001511>.
- [37] Daniel Coillot. "Développement du concept d'autocatérisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques". These de doctorat. Lille 1, Nov. 2010. URL: <https://www.theses.fr/2010LIL10113>.
- [38] Zhenguo Yang, Kerry D. Meinhardt, and Jeff W. Stevenson. "Chemical Compatibility of Barium-Calcium-Aluminosilicate-Based Sealing Glasses with the Ferritic Stainless Steel Interconnect in SOFCs". en. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150.8 (June 2003), A1095. ISSN: 1945-7111. DOI: [10.1149/1.1590325](https://doi.org/10.1149/1.1590325). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1590325/meta>.
- [39] Anton Chyrkin et al. "High temperature oxidation of AISI 441 in simulated solid oxide fuel cell anode side conditions". en. In: *Corrosion Science* 203 (July 2022), p. 110338. ISSN: 0010938X. DOI: [10.1016/j.corsci.2022.110338](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110338). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X22002566>.
- [40] Qingping Fang, Ludger Blum, and Detlef Stolten. "Electrochemical Performance and Degradation Analysis of an SOFC Short Stack Following Operation of More than 100,000 Hours". en. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.16 (Dec. 2019), F1320. ISSN: 1945-7111. DOI: [10.1149/2.0751916jes](https://doi.org/10.1149/2.0751916jes). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0751916jes/meta>.
- [41] S.T. Reis and R.K. Brow. "Designing Sealing Glasses for Solid Oxide Fuel Cells". en. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 15.4 (Aug. 2006), pp. 410–413. ISSN: 10599495, 00000000. DOI: [10.1361/105994906X117206](https://doi.org/10.1361/105994906X117206). URL: <http://link.springer.com/10.1361/105994906X117206>.
- [42] Raj N. Singh. "Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)". en. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4.2 (2007), pp. 134–144. ISSN: 1744-7402. DOI: [10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x>.
- [43] Jerzy Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Elsevier Masson, 1982. ISBN: 2-225-69036-7.

- [44] Edgar D. Zanotto and John C. Mauro. "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 471 (Sept. 2017), pp. 490–495. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309317302685>.
- [45] James Barton and Claude Guillemet. *Le verre, science et technologie*. EDP Sciences. 2005. ISBN: 2-86883-789-1.
- [46] Jean Phalippou. "Verres - Aspects théoriques". fr. In: *Optique Photonique* (July 2001). DOI: [10.51257/a-v1-af3600](https://doi.org/10.51257/a-v1-af3600). URL: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/af3600>.
- [47] W. H. Zachariasen. "THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS". en. In: *Journal of the American Chemical Society* 54.10 (Oct. 1932), pp. 3841–3851. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: [10.1021/ja01349a006](https://doi.org/10.1021/ja01349a006). URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006>.
- [48] Charles Le Losq et al. "Silicate Glasses". en. In: *Springer Handbook of Glass*. Ed. by J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez. Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 441–503. ISBN: 978-3-319-93728-1. DOI: [10.1007/978-3-319-93728-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_13). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_13).
- [49] A.K. Varshneya and J.C. Mauro. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019. ISBN: 978-0-12-816226-2.
- [50] P. W. McMillan. *Glass-ceramics*. 2nd ed. Non-metallic solids. London: Academic Press, 1979. ISBN: 0-12-485660-8.
- [51] G. N. Greaves. "EXAFS and the structure of glass". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids. Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass* 71.1 (May 1985), pp. 203–217. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/0022-3093\(85\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309385902893>.
- [52] Daniel R. Neuville et al. *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. fr. EDP Sciences, Aug. 2013. ISBN: 978-2-7598-1064-2.
- [53] Mathieu Allix and Laurent Cormier. "Crystallization and Glass-Ceramics". en. In: *Springer Handbook of Glass*. Ed. by J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 113–167. ISBN: 978-3-319-93728-1. DOI: [10.1007/978-3-319-93728-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_4). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_4).
- [54] J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez, eds. *Springer Handbook of Glass*. en. Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN: 978-3-319-93726-7 978-3-319-93728-1. DOI: [10.1007/978-3-319-93728-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1). URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-93728-1>.

- [55] Mathieu Allix and Laurent Cormier. "Vitrocéramiques". fr. In: *Verres et céramiques* (Oct. 2013). DOI: [10.51257/a-v1-n4802](https://doi.org/10.51257/a-v1-n4802). URL: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/n4802>.
- [56] Vladimir M. Fokin et al. "Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.26-27 (Aug. 2006), pp. 2681–2714. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306005205>.
- [57] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, and P. Kalaichelvi. "A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories". In: *Crystal Growth & Design* 16.11 (Nov. 2016), pp. 6663–6681. ISSN: 1528-7483. DOI: [10.1021/acs.cgd.6b00794](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00794). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00794>.
- [58] S Sen and T Mukerji. "A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 246.3 (May 1999), pp. 229–239. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/S0022-3093\(99\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00093-9). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309399000939>.
- [59] Sung-Yoon Chung et al. "Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate". en. In: *Nature Physics* 5.1 (Jan. 2009), pp. 68–73. ISSN: 1745-2481. DOI: [10.1038/nphys1148](https://doi.org/10.1038/nphys1148). URL: <https://www.nature.com/articles/nphys1148>.
- [60] Francesco Baino, Massimo Tomalino, and Dilshat Tulyaganov, eds. *Ceramics, Glass and Glass-Ceramics: From Early Manufacturing Steps Towards Modern Frontiers*. en. PoliTO Springer Series. Cham: Springer International Publishing, 2021. ISBN: 978-3-030-85775-2 978-3-030-85776-9. DOI: [10.1007/978-3-030-85776-9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-85776-9). URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-85776-9>.
- [61] J. Deubener et al. "Updated definition of glass-ceramics". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*. 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids 501 (Dec. 2018), pp. 3–10. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309318300395>.
- [62] Vladimir M. Fokin et al. "Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass". en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 356.33-34 (July 2010), pp. 1679–1688. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.008](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.008). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309310003406>.
- [63] Terence J. Clark and James S. Reed. "Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders". en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69.11

- (1986), pp. 837–846. ISSN: 1551-2916. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1986.tb07370.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07370.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07370.x>.
- [64] Miguel Oscar Prado, Marcio Luis Ferreira Nascimento, and Edgar Dutra Zanotto. “On the sinterability of crystallizing glass powders”. en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354.40-41 (Oct. 2008), pp. 4589–4597. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.006). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930800358X>.
- [65] Miguel Oscar Prado and Edgar Dutra Zanotto. “Glass sintering with concurrent crystallization”. en. In: *Comptes Rendus. Chimie* 5.11 (Nov. 2002), pp. 773–786. ISSN: 1878-1543. DOI: [10.1016/S1631-0748\(02\)01447-9](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01447-9). URL: [https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/articles/10.1016/S1631-0748\(02\)01447-9/](https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/articles/10.1016/S1631-0748(02)01447-9/).
- [66] P. W. McMillan, S. V. Phillips, and G. Partridge. “The structure and properties of a lithium zinc silicate glass-ceramic”. en. In: *Journal of Materials Science* 1.3 (Aug. 1966), pp. 269–279. ISSN: 1573-4803. DOI: [10.1007/BF00550175](https://doi.org/10.1007/BF00550175). URL: <https://doi.org/10.1007/BF00550175>.
- [67] Hans Bach and Dieter Krause. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. eng. 2nd ed. Schott Series on Glass and Glass Ceramics Ser v.2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-24111-9 978-3-540-28245-7.
- [68] F. A. Hummel. “Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals”. en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 34.8 (1951), pp. 235–239. ISSN: 1551-2916. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1951.tb11646.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11646.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11646.x>.
- [69] Y. Fei and T. J. Ahrens. “Thermal expansion. Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants”. In: 2 (1995), pp. 29–44.
- [70] Enrico Kleebusch et al. “A modified B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent - Crystallization and microstructure studied by XRD and (S)TEM-EDX”. en. In: *Ceramics International* 44.16 (Nov. 2018), pp. 19818–19824. ISSN: 02728842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.07.239](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.239). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218319813>.
- [71] C. A. Sorrell, H. U. Anderson, and R. J. Ackermann. “Thermal expansion and the high–low transformation in quartz. II. Dilatometric studies”. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 7.5 (1974), pp. 468–473. ISSN: 1600-5767. DOI: [10.1107/S0021889874010223](https://doi.org/10.1107/S0021889874010223). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889874010223>.
- [72] R. J. Ackermann and C. A. Sorrell. “Thermal expansion and the high–low transformation in quartz. I. High-temperature X-ray studies”. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 7.5 (1974), pp. 461–467. ISSN: 1600-5767. DOI: [10.1107/S0021889874010211](https://doi.org/10.1107/S0021889874010211). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889874010211>.

- [73] M.M. El-Desoky et al. “Effect of nanocrystallization on the electrical conductivity enhancement and Mössbauer hyperfine parameters of iron based glasses”. en. In: *Materials Research Bulletin* 45.9 (Sept. 2010), pp. 1122–1126. ISSN: 00255408. DOI: [10.1016/j.materresbull.2010.06.002](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.06.002). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540810002059>.
- [74] J.E. Garbarczyk et al. “Nanocrystallization as a method of improvement of electrical properties and thermal stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rich glasses”. en. In: *Journal of Power Sources* 173.2 (Nov. 2007), pp. 743–747. ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2007.05.069](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.069). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307010658>.
- [75] Anthony V. DeCeanne et al. “Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems”. en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 591 (Sept. 2022), p. 121714. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309322003131>.
- [76] Christian Rüssel and Wolfgang Wisniewski. “Glass-ceramic engineering: tailoring the microstructure and properties”. en. In: *Progress in Materials Science* 152 (June 2025), p. 101437. ISSN: 00796425. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2025.101437](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2025.101437). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964252500012X>.
- [77] Lorena Raphael Rodrigues, María Helena Ramírez Acosta, and Edgar Dutra Zanotto. “Recent crucial discoveries and perspectives on crystal nucleation in supercooled liquids and oxide glasses”. In: *Progress in Materials Science* 139 (Oct. 2023), p. 101185. ISSN: 0079-6425. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2023.101185](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101185). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642523001172>.
- [78] Enrico Kleebusch et al. “Phase formation during crystallization of a Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study”. en. In: *Ceramics International* 43.13 (Sept. 2017), pp. 9769–9777. ISSN: 0272-8842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.04.153](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.153). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217307708>.
- [79] W. Zdaniewski. “Crystallization and structure of a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic”. en. In: *Journal of Materials Science* 8.2 (Feb. 1973), pp. 192–202. ISSN: 1573-4803. DOI: [10.1007/BF00550667](https://doi.org/10.1007/BF00550667). URL: <https://doi.org/10.1007/BF00550667>.
- [80] Marie Guignard et al. “Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass”. en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 356.25-27 (June 2010), pp. 1368–1373. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.004). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309310001419>.

- [81] Kei Maeda, Yoichi Sera, and Atsuo Yasumori. “Effect of molybdenum and titanium oxides on mechanical and thermal properties of cordierite–enstatite glass-ceramics”. en. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 434 (Feb. 2016), pp. 13–22. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrys.2015.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrys.2015.12.001). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309315302799>.
- [82] Kei Maeda and Atsuo Yasumori. “Effect of molybdenum and tungsten oxides on nucleation and crystallization behaviors of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 427 (Nov. 2015), pp. 152–159. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrys.2015.07.040](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrys.2015.07.040). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309315301307>.
- [83] Katrin Thieme and Christian Rüssel. “Nucleation inhibitors—The effect of small concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub> on nucleation and crystallization of lithium disilicate”. en. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34.15 (Dec. 2014), pp. 3969–3979. ISSN: 0955-2219. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.008](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.008). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221914003367>.
- [84] Katrin Thieme and Christian Rüssel. “The effect of niobium- and tantalum oxide on nucleation and growth kinetics in lithium disilicate glasses”. en. In: *Materials Chemistry and Physics* 162 (July 2015), pp. 354–363. ISSN: 02540584. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2015.05.078](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.078). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058415301401>.
- [85] Katrin Thieme and Christian Rüssel. “Nucleation and growth kinetics and phase analysis in zirconia-containing lithium disilicate glass”. en. In: *Journal of Materials Science* 50.3 (Feb. 2015), pp. 1488–1499. ISSN: 0022-2461, 1573-4803. DOI: [10.1007/s10853-014-8710-5](https://doi.org/10.1007/s10853-014-8710-5). URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8710-5>.
- [86] Katrin Thieme and Christian Rüssel. “CeO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as nucleation inhibitors in lithium disilicate glasses”. en. In: *Journal of Materials Science* 51.2 (Jan. 2016), pp. 989–999. ISSN: 1573-4803. DOI: [10.1007/s10853-015-9430-1](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9430-1). URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9430-1>.
- [87] Katrin Thieme and Christian Rüssel. “Nucleation inhibition despite lower glass viscosities ? - Effect of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O addition on the crystallization behavior of lithium disilicate glasses”. en. In: *Ceramics International* 43.13 (Sept. 2017), pp. 9644–9652. ISSN: 02728842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.04.134](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.134). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217307393>.
- [88] K. Scott Weil et al. “Rupture testing as a tool for developing planar solid oxide fuel cell seals”. en. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 13.3 (June 2004), pp. 316–

326. ISSN: 1544-1024. DOI: [10.1361/10599490419306](https://doi.org/10.1361/10599490419306). URL: <https://doi.org/10.1361/10599490419306>.
- [89] G. A. Khater and M. H. Idris. “Expansion characteristics of some Li<sub>2</sub>O-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and glass-ceramics”. In: *Ceramics International* 32.7 (Jan. 2006), pp. 833–838. ISSN: 0272-8842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2005.06.007](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.06.007). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884205001884>.
- [90] Yen-Pei Fu et al. “Solid-state synthesis of ceramics in the BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system”. In: *Ceramics International* 30.1 (Jan. 2004), pp. 41–45. ISSN: 0272-8842. DOI: [10.1016/S0272-8842\(03\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00059-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884203000592>.
- [91] Zuzhi Huang et al. “Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the non-isothermal crystallization kinetics and long-term stability of BCABS sealing glass for IT-SOFCs”. en. In: *Journal of Advanced Ceramics* 7.4 (Dec. 2018), pp. 380–387. ISSN: 2226-4108, 2227-8508. DOI: [10.1007/s40145-018-0294-0](https://doi.org/10.1007/s40145-018-0294-0). URL: [http://link.springer.com/10.1007/s40145-018-0294-0](https://link.springer.com/10.1007/s40145-018-0294-0).
- [92] K.D. Meinhardt. “Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant”. en-US. In: *Journal of Power Sources* 182.1 (July 2008), pp. 188–196. ISSN: 0378-7753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.03.079](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.079). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308006095>.
- [93] Bumpei Yoshiki and Kuniharu Matsumoto. “High-Temperature Modification of Barium Feldspar”. en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 34.9 (1951), pp. 283–286. ISSN: 1551-2916. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1951.tb09131.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb09131.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1951.tb09131.x>.
- [94] H. C. Lin and W. R. Foster. “Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> I. The polymorphism of celsian1”. In: *American Mineralogist* 53.1-2 (Feb. 1968), pp. 134–144. ISSN: 0003-004X.
- [95] Kuo-Tong Lee and Pranesh B Aswath. “Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system”. en. In: *Materials Science and Engineering: A* 352.1-2 (July 2003), pp. 1–7. ISSN: 09215093. DOI: [10.1016/S0921-5093\(02\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00118-1). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509302001181>.
- [96] M. J. Pascual, A. Guillet, and A. Durán. “Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO-BaO-SiO<sub>2</sub> for solid oxide fuel cells (SOFC)”. en. In: *Journal of Power Sources*. CONAPPICE 2006 169.1 (June 2007), pp. 40–46. ISSN: 0378-7753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2007.01.040](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.040). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307002108>.
- [97] Cakl W. P. T. Pistorius and Martha C. Pistorius. “Lattice constants and thermal-expansion properties of the Chromates and selenates of lead, strontium and barium”. de. In: *Zeitschrift*

- für Kristallographie - Crystalline Materials* 117.1-6 (Dec. 1962), pp. 259–272. ISSN: 2196-7105.  
 DOI: [10.1524/zkri.1962.117.16.259](https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.259). URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.1962.117.16.259/html>.
- [98] Miloš Bohuslav Wolf. *Chemical Approach to Glass*. en. Elsevier, 1984. ISBN: 978-0-444-41577-6.
- [99] Sung-Bum Sohn et al. “Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 297.2 (Feb. 2002), pp. 103–112. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/S0022-3093\(01\)01042-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01042-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301010420>.
- [100] Sung-Bum Sohn et al. “Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells”. en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87.2 (2004), pp. 254–260. ISSN: 1551-2916. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2004.00254.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00254.x). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2004.00254.x>.
- [101] Steffen Schirrmeyer et al. “High-temperature resistant crystallizing solder glasses”. US 2012/0183785A1. July 2012. URL: <https://patents.google.com/patent/US20120183785A1>.
- [102] Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission), Milan Grohol, and Constanze Veeh. *Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report*. eng. Publications Office of the European Union, 2023. ISBN: 978-92-68-00414-2. URL: <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>.
- [103] Martyn T. Staff et al. “Fabrication of a Glass-Ceramic-to-Metal Seal Between Ti-6Al-4V and a Strontium Boroaluminate Glass”. en. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 13.5 (2016), pp. 956–965. ISSN: 1744-7402. DOI: [10.1111/ijac.12535](https://doi.org/10.1111/ijac.12535). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijac.12535>.
- [104] S. Tamari. “Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles”. en. In: *Measurement Science and Technology* 15.3 (Feb. 2004), p. 549. ISSN: 0957-0233. DOI: [10.1088/0957-0233/15/3/007](https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/3/007). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/15/3/007>.
- [105] Joseph I. Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. en. Springer, Nov. 2017. ISBN: 978-1-4939-6676-9.
- [106] François Brisset. *EBSD : analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés. Applications et techniques couplées*. Les Ulis: EDP sciences, 2015. ISBN: 978-2-7598-1912-6.
- [107] Wena de Nazaré do Rosário Martel, Josée Duchesne, and Benoît Fournier. “Optimization of microprobe analysis of cementitious materials incorporating glass powder under electron beam to avoid alkali migration”. en. In: *CEMENT* 19 (Mar. 2025), p. 100132. ISSN: 26665492. DOI: [10.1016/j.cement.2025.100132](https://doi.org/10.1016/j.cement.2025.100132). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666549225000052>.

- [108] Burkhard Beckhoff et al. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. en. Springer Science & Business Media, May 2007. ISBN: 978-3-540-36722-2.
- [109] Thierry Baudin. “Analyse EBSD - Principe et cartographies d’orientations”. fr. In: *Étude et propriétés des métaux* (Dec. 2010). DOI: [10.51257/a-v1-m4138](https://doi.org/10.51257/a-v1-m4138). URL: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/analyse-ebsd-m4138/>.
- [110] Morgane Dolhen et al. “A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TeO<sub>2</sub> system”. In: *Acta Materialia* 189 (May 2020), pp. 73–84. ISSN: 1359-6454. DOI: [10.1016/j.actamat.2020.02.062](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.062). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645420301750>.
- [111] H. M. Rietveld. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 2.2 (June 1969), pp. 65–71. ISSN: 0021-8898. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558). URL: <https://journals.iucr.org/j/issues/1969/02/00/a07067/>.
- [112] Pierre Gravereau. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. en. Sciences Chimiques, Sept. 2011. URL: <https://cel.hal.science/cel-00671294>.
- [113] J D James et al. “A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures”. en. In: *Measurement Science and Technology* 12.3 (Mar. 2001), R1–R15. ISSN: 0957-0233, 1361-6501. DOI: [10.1088/0957-0233/12/3/201](https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/201). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/12/3/201>.
- [114] F. C. Nix and D. MacNair. “The Thermal Expansion of Pure Metals. II: Molybdenum, Palladium, Silver, Tantalum, Tungsten, Platinum, and Lead”. en. In: *Physical Review* 61.1-2 (Jan. 1942), pp. 74–78. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.61.74](https://doi.org/10.1103/PhysRev.61.74). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.61.74>.
- [115] Philip S Turner. *The problem of thermal-expansion stresses in reinforced plastics*. Tech. rep. 1942.
- [116] Neeraj Kumar Sharma, R.K. Misra, and Satpal Sharma. “Modeling of thermal expansion behavior of densely packed Al/SiC composites”. en. In: *International Journal of Solids and Structures* 102-103 (Dec. 2016), pp. 77–88. ISSN: 00207683. DOI: [10.1016/j.ijsolstr.2016.10.015](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.10.015). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768316303067>.
- [117] Erick Koontz. “Thermal Analysis of Glass”. In: *Springer Handbook of Glass*. Ed. by J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 853–878. ISBN: 978-3-319-93728-1. DOI: [10.1007/978-3-319-93728-1\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_24). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_24).

- [118] Bo Li, Wei Li, and Jingguo Zheng. “Effect of SiO<sub>2</sub> content on the sintering kinetics, microstructures and properties of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics for LTCC application”. en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 725 (Nov. 2017), pp. 1091–1097. ISSN: 09258388. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.07.251](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.251). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817326270>.
- [119] H. A. Abo-Mosallam, H. Darwish, and S. M. Salman. “Crystallization characteristic and properties of some zinc containing soda lime silicate glasses”. en. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21.9 (Sept. 2010), pp. 889–896. ISSN: 0957-4522, 1573-482X. DOI: [10.1007/s10854-009-0012-3](https://doi.org/10.1007/s10854-009-0012-3). URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-009-0012-3>.
- [120] Rui M. Almeida and Luís F. Santos. “Raman Spectroscopy of Glasses”. en. In: *Modern Glass Characterization*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–33. ISBN: 978-1-119-05186-2. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119051862.ch3>.
- [121] Marc D. Fontana et al. “Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux”. fr. In: *Optique Photonique* (Apr. 2017). DOI: [10.51257/a-v1-e6322](https://doi.org/10.51257/a-v1-e6322). URL: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/e6322>.
- [122] Avadhesh Kumar Yadav and Prabhakar Singh. “A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy”. en. In: *RSC Advances* 5.83 (2015), pp. 67583–67609. ISSN: 2046-2069. DOI: [10.1039/C5RA13043C](https://doi.org/10.1039/C5RA13043C). URL: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA13043C>.
- [123] M. H. A. Mhareb et al. “The impact of barium oxide on physical, structural, optical, and shielding features of sodium zinc borate glass”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 541 (Aug. 2020), p. 120090. ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2020.120090](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120090). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309320302076>.
- [124] Soumalya Bhattacharya and H. D. Shashikala. “Optical and structural properties of BCBS glass system with and without alumina”. In: *Physica B: Condensed Matter* 548 (Nov. 2018), pp. 10–19. ISSN: 0921-4526. DOI: [10.1016/j.physb.2018.08.013](https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.013). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452618304964>.
- [125] Soumalya Bhattacharya and H. D. Shashikala. “Effect of BaO on thermal and mechanical properties of alkaline earth borosilicate glasses with and without Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. In: *Physica B: Condensed Matter* 571 (Oct. 2019), pp. 76–86. ISSN: 0921-4526. DOI: [10.1016/j.physb.2019.06.065](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.065). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145261930434X>.
- [126] A.A. Appen. *Glass Chemistry*. 2nd. Leningrad, 1974.

- [127] Alexander Fluegel et al. “Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000 C to 1400 C”. In: *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* 49.5 (2008), pp. 245–257. ISSN: 1753-3562.
- [128] Alexander Fluegel. *Older Glass Thermal Expansion Models*. Publication Title: Statistical Calculation and Development of Glass Properties. July 2007. URL: <https://glassproperties.com/expansion/Old-Thermal-Expansion-Models.htm>.
- [129] Tao Sun et al. “Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass sealant for solid oxide fuel cell”. In: *Ceramics International* 36.2 (Mar. 2010), pp. 821–826. ISSN: 0272-8842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2009.09.045](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.045). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209003812>.
- [130] Alyona Vepreva et al. “Barium Silicate Glasses and Glass–Ceramic Seals for YSZ-Based Electrochemical Devices”. en. In: *Ceramics* 6.3 (Sept. 2023), pp. 1314–1329. ISSN: 2571-6131. DOI: [10.3390/ceramics6030081](https://doi.org/10.3390/ceramics6030081). URL: <https://www.mdpi.com/2571-6131/6/3/81>.
- [131] Saswati Ghosh et al. “Effect of BaO addition on magnesium lanthanum alumino borosilicate-based glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.1 (Jan. 2010), pp. 272–283. ISSN: 0360-3199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2009.10.006](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.006). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909015766>.
- [132] Josef W. Zwaniger et al. “Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Glass”. en. In: *Springer Handbook of Glass*. Ed. by J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 955–995. ISBN: 978-3-319-93728-1. DOI: [10.1007/978-3-319-93728-1\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_28). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_28).
- [133] Jiyou Zhong et al. “Combining experiment and computation to elucidate the optical properties of Ce 3+ in Ba 5 Si 8 O 21”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.4 (2020), pp. 2327–2336.
- [134] K-F Hesse and F Liebau. “Crystal chemistry of silica-rich Barium silicates: I: Refinement of the crystal structures of Ba<sub>4</sub> [Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>], Ba<sub>5</sub> [Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>] and Ba<sub>6</sub> [Si<sub>10</sub>O<sub>26</sub>], silicates with triple, quadruple and quintuple chains”. In: *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 153.1-4 (1980), pp. 3–18. ISSN: 2196-7105.
- [135] Ryan Winburn. “Rietveld analysis of complex mixtures. What can we do?” In: *Adv. X-ray Anal.* 46 (Jan. 2003).
- [136] I Madsen. “Quantitative phase analysis introduction and standards”. In: *Erice International School of Chrystallography, 44th Course, Italy* (2011). URL: [https://www.iucr.org/\\_data/iucr/powder/Erice2011/day7/1/madsen.pdf](https://www.iucr.org/_data/iucr/powder/Erice2011/day7/1/madsen.pdf).

- [137] A. F. Gualtieri, A. Guagliardi, and A. Iseppi. “The Quantitative Determination of the Crystalline and the Amorphous Content by the Rietveld Method: Application to Glass Ceramics with Different Absorption Coefficients”. en. In: *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Ed. by Eric J. Mittemeijer and Paolo Scardi. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, pp. 147–165. ISBN: 978-3-662-06723-9. DOI: [10.1007/978-3-662-06723-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06723-9_6). URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-06723-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06723-9_6).
- [138] Brian Toby. “R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough”. In: *Powder Diffraction* 21 (Mar. 2006), pp. 67–70. DOI: [10.1154/1.2179804](https://doi.org/10.1154/1.2179804).
- [139] Yu-Feng Lu, Yong-Guo Du, and J-Y Xiao. “Effect of ZrO<sub>2</sub> on Crystallization and Phase Transformation in Low-temperature Processed BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass-ceramics”. en. In: *Journal of Inorganic Materials* 23.1 (Jan. 2008), p. 159. ISSN: 1000-324X. DOI: [10.3724/SP.J.1077.2008.00159](https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2008.00159). URL: <https://www.jim.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1077.2008.00159>.
- [140] E Wanko. “Glaskeramische Materialien des Systems BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> zum Lten der Hochtemperatur Brennstoffzelle (SOFC)”. PhD Thesis. 2007.
- [141] Maria G. Krzhizhanovskaya, Rimma S. Bubnova, and Stanislav K. Filatov. “Crystalline borosilicates of alkali and alkaline earth metals: hierarchy, fundamental building blocks and thermal expansion”. In: *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 60.4 (Aug. 2019), pp. 129–139. DOI: [10.13036/17533562.60.4.049](https://doi.org/10.13036/17533562.60.4.049).
- [142] Richard K Kirby. “Thermal expansion of ceramics”. In: *Mechanical and thermal properties of ceramics* (1969), pp. 41–61.
- [143] J. Suffner and U. Dahlmann. “Barium-Free Sealing Materials for High Chromium Containing Alloys”. en. In: *Fuel Cells* 13.4 (2013), pp. 572–577. ISSN: 1615-6854. DOI: [10.1002/fuce.201200171](https://doi.org/10.1002/fuce.201200171). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.201200171>.
- [144] Axel Rost, Jochen Schilm, and Mihails Kusnezoff. “Influence of Electrical Load on the Stability of Glass Sealings”. en. In: *ECS Transactions* 25.2 (Sept. 2009), p. 1509. ISSN: 1938-5862. DOI: [10.1149/1.3205685](https://doi.org/10.1149/1.3205685). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3205685/meta>.
- [145] A. Rost. “Degradation of Sealing Glasses for SOFC under Electrical Load and Dual Atmosphere”. en. In: 02 (2012). DOI: [10.4416/JCST2012-00002](https://doi.org/10.4416/JCST2012-00002). URL: <https://doi.org/10.4416/JCST2012-00002>.
- [146] M. J. Pascual, A. Durán, and M. O. Prado. “A new method for determining fixed viscosity points of glasses”. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 46.5 (Oct. 2005), pp. 512–520.
- [147] Hassan Javed et al. “Design and characterization of novel glass-ceramic sealants for solid oxide electrolysis cell (SOEC) applications”. en. In: *International Journal of Applied Ceramic*

- Technology* 15.4 (2018), pp. 999–1010. ISSN: 1744-7402. DOI: [10.1111/ijac.12889](https://doi.org/10.1111/ijac.12889). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijac.12889>.
- [148] Yuto Wakita et al. “Visualization and mechanical strength of glass seal in planar type solid oxide fuel cells”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.41 (Aug. 2020), pp. 21754–21766. ISSN: 0360-3199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.05.153](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.153). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920319558>.
- [149] Avadhesh Kumar Yadav and Prabhakar Singh. “A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy”. en. In: *RSC Advances* 5.83 (2015), pp. 67583–67609. DOI: [10.1039/C5RA13043C](https://doi.org/10.1039/C5RA13043C). URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra13043c>.
- [150] A. Dietzel. “Glass structure and glass properties”. In: *Glasstech Ber* 22 (1968), p. 41.
- [151] A. Dietzel. “Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten”. en. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48.1 (1942), pp. 9–23. ISSN: 0005-9021. DOI: [10.1002/bbpc.19420480104](https://doi.org/10.1002/bbpc.19420480104). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19420480104>.
- [152] C. W. Bale et al. “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016”. In: *Calphad* 54 (Sept. 2016), pp. 35–53. ISSN: 0364-5916. DOI: [10.1016/j.calphad.2016.05.002](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591616300694>.
- [153] Mauro Gemmi et al. “3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution”. In: *ACS Central Science* 5.8 (Aug. 2019), pp. 1315–1329. ISSN: 2374-7943. DOI: [10.1021/acscentsci.9b00394](https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394). URL: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394>.
- [154] Rimma Bubnova et al. “Borates—Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations”. en. In: *Crystals* 7.3 (Mar. 2017), p. 93. ISSN: 2073-4352. DOI: [10.3390/cryst7030093](https://doi.org/10.3390/cryst7030093). URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/7/3/93>.
- [155] C. M. B. Henderson and D. Taylor. “The structural behaviour of the nepheline family: (1) Sr and Ba aluminates ( $MAl_2O_4$ )”. en. In: *Mineralogical Magazine* 45.337 (Jan. 1982), pp. 111–127. ISSN: 0026-461X, 1471-8022. DOI: [10.1180/minmag.1982.045.337.13](https://doi.org/10.1180/minmag.1982.045.337.13).
- [156] Rimma Bubnova et al. “Thermal Expansion of Alkaline-Earth Borates”. en. In: *Crystals* 14.7 (July 2024), p. 600. ISSN: 2073-4352. DOI: [10.3390/cryst14070600](https://doi.org/10.3390/cryst14070600). URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/14/7/600>.
- [157] S. M. Salman, S. N. Salama, and H. A. Abo-Mosallam. “Crystallization features and physico-chemical properties of alkali and alkaline aluminoborate glass-ceramics”. en. In: *Journal*

- of the Australian Ceramic Society* 53.2 (Oct. 2017), pp. 953–961. ISSN: 2510-1579. DOI: [10.1007/s41779-017-0111-1](https://doi.org/10.1007/s41779-017-0111-1). URL: <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0111-1>.
- [158] Ayano Ono et al. “High-pressure phase relations and thermodynamic properties of hexagonal aluminous phase and calcium-ferrite phase in the systems NaAlSiO<sub>4</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”. en. In: *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 174.1-4 (May 2009), pp. 39–49. ISSN: 00319201. DOI: [10.1016/j.pepi.2008.07.028](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.07.028). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031920108001957>.
- [159] Léa Brunswic et al. “Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations”. fr. In: *Matériaux & Techniques* 110.4 (2022), p. 402. ISSN: 0032-6895, 1778-3771. DOI: [10.1051/matech/2022024](https://doi.org/10.1051/matech/2022024). URL: <https://www.matech-journal.org/10.1051/matech/2022024>.
- [160] Nerea Mascaraque et al. “Structural dependence of chemical durability in modified aluminoborate glasses”. en. In: *Journal of the American Ceramic Society* 102.3 (Mar. 2019), pp. 1157–1168. ISSN: 0002-7820, 1551-2916. DOI: [10.1111/jace.15969](https://doi.org/10.1111/jace.15969). URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jace.15969>.
- [161] Miae Kim et al. “Development, characterization and dissolution behavior of calcium-aluminoborate glass wasteforms to immobilize rare-earth oxides”. en. In: *Scientific Reports* 8.1 (Mar. 2018), p. 5320. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-018-23665-z](https://doi.org/10.1038/s41598-018-23665-z). URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-23665-z>.
- [162] Miae Kim et al. “Relationship between leaching behavior and glass structure of calcium-aluminoborate waste glasses with various La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents”. en. In: *Journal of Nuclear Materials* 539 (Oct. 2020), p. 152331. ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2020.152331](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152331). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311519313819>.
- [163] O. Paulsen. “Rigid bonded glass ceramic seals for high temperature membrane reactors and solid oxide fuel cells.” PhD Thesis. 2009.
- [164] Cheol-Hee Park and Yong-Nam Choi. “Crystal structure of BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sup>2+</sup> luminescence”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 182.7 (July 2009), pp. 1884–1888. ISSN: 0022-4596. DOI: [10.1016/j.jssc.2009.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.002). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459609002011>.
- [165] M. D. Dolan and S. T. Misture. “Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass: II. Crystallization Behavior and Structures of Crystalline Phases”. en. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.7 (May 2007), B700. ISSN: 1945-7111. DOI: [10.1149/1.2737664](https://doi.org/10.1149/1.2737664). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2737664/meta>.
- [166] G. K. Savchuk, T. P. Petrochenko, and A. A. Klimza. “Preparation and dielectric properties of celsian ceramics based on hexagonal BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>”. en. In: *Inorganic Materials* 49.6 (June

- 2013), pp. 632–637. ISSN: 1608-3172. DOI: [10 . 1134 / S0020168513060101](https://doi.org/10.1134/S0020168513060101). URL: <https://doi.org/10.1134/S0020168513060101>.
- [167] Nadia Curetti, Piera Benna, and Emiliano Bruno. “High-pressure structural configuration and phase transition in celsian, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>”. en. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 44.3 (Mar. 2017), pp. 181–192. ISSN: 1432-2021. DOI: [10.1007/s00269-016-0847-0](https://doi.org/10.1007/s00269-016-0847-0). URL: <https://doi.org/10.1007/s00269-016-0847-0>.
- [168] M. Krzhizhanovskaya et al. “Synthesis, crystal structure and thermal behavior of Ba<sub>3</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub>”. de. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 228.10 (Oct. 2013), pp. 544–549. ISSN: 2196-7105. DOI: [10 . 1524 / zkri . 2013 . 1643](https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1643). URL: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1524/zkri.2013.1643/html>.

## **Étude de verres et vitrocéramiques comme joint d'étanchéité pour électrolyseurs haute température**

**Résumé :** Cette étude s'inscrit dans le cadre de la production de dihydrogène décarboné, et plus particulièrement le développement de futures générations d'électrolyseurs haute température de puissance. Elle consiste à étudier des verres et vitrocéramiques comme joint d'étanchéité dans les électrolyseurs haute température à électrolyte solide d'oxydes. L'objectif est de déterminer l'impact de variations de composition sur la microstructure et les propriétés de ces verres et vitrocéramiques. Tout d'abord, des verres avec différents rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le système BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ont été étudiés. L'étude de la cristallisation dans ces verres a montré que les rapports BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiés n'influencent pas la nature des phases cristallines mais impactent la séquence et la cinétique de cristallisation. Les quantités de phases cristallines sont également modifiées. Des tests complémentaires permettront d'évaluer les performances d'étanchéité de ces nouveaux matériaux. En parallèle, des verres d'aluminoborates de baryum et de calcium ont également été étudiés. Ces verres utilisés comme verre de scellement pour d'autres applications, présentent des propriétés de dilatation thermique en accord avec le cahier des charges établi. Cependant, les phases cristallines formées suite aux traitements thermiques diminuent le coefficient d'expansion thermique des vitrocéramiques en dessous de la gamme fixée par le cahier des charges. De plus, lors d'un test préliminaire de durabilité chimique, les verres ont montré une forte sensibilité à l'eau. Les verres et vitrocéramiques d'aluminoborates de baryum et de calcium ne semblent pas être des candidats idoines à une application en tant que joint d'étanchéité pour électrolyseur haute température.

---

**Mots clés :** Verres - Vitrocéramiques - Cristallisation - Coefficient d'expansion thermique - Joint d'étanchéité - Diffraction des rayons-X - Microscopie électronique à balayage

## **Study of glasses and glass-ceramics as sealing material for high temperature electrolyzers**

**Abstract:** This study is part of the production of carbon-free dihydrogen, and more specifically the development of future generations of high temperature solid oxide fuel electrolysis (SOEL). This work assesses glasses and glass-ceramics as sealing material in high-temperature electrolyzers. The aim is to determine the impact of variations in composition on the microstructure and properties of these glasses and glass-ceramics. First, glasses with different BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios in the BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO glass system were studied. The crystallisation study of these glasses has shown that the BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio does not influence the nature of the crystalline phases but does impact the sequence and kinetics of crystallisation. The quantities of crystalline phases are also modified. Additional tests will be conducted to evaluate the sealing performance of these new materials. Simultaneously, barium and calcium aluminoborate glasses were also studied. These glasses, used as sealing glass for other applications, exhibit thermal expansion properties in accordance with the technical specifications. However, crystalline phases formed as a result of thermal treatments reduce the coefficient of thermal expansion of the glass-ceramics below the range specified of said technical specifications. In addition, during a preliminary chemical durability test, glasses showed high sensitivity to water. Barium and calcium aluminoborate glasses and glass-ceramics do not appear to be suitable candidates for use as sealing material in high-temperature electrolyzers.

---

**Keywords:** Glasses - Glass-ceramics - Crystallization - Coefficient of thermal expansion - Sealant - X-rays diffraction - Scanning electron microscopy