



La recherche verrière en France

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI UPR3079 CNRS)



PRÉSENTATION DU CEMHTI

Le CEMHTI [1] (UPR3079 du CNRS) "Conditions extrêmes et matériaux: Haute Température et Irradiation", unité propre de recherche du CNRS conventionnée avec l'université d'Orléans, a été créé en janvier 2008 par le regroupement du CRMHT et du CERI. Le laboratoire est localisé sur deux sites distincts: le site Cyclotron (Cyclotron, Van de Graaff et accélérateur de positons) et le site Haute température, tous deux localisés sur le campus CNRS d'Orléans La Source. Il rassemble dans une structure cohérente des équipes de recherche reconnues et des moyens expérimentaux exceptionnels avec leur environnement technique et scientifique. Cet ensemble de taille raisonnable (~100 per-

sonnes dont 68 permanents: chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens) a pour dénominateur commun la capacité de développer des méthodes originales et de les utiliser pour caractériser et étudier les propriétés d'une large gamme de matériaux soumis à des conditions extrêmes de haute température et/ou d'irradiation, avec de nombreuses collaborations au niveau local, national, européen et international.

Le laboratoire s'organise en cinq pôles d'activités: milieux fondus, structure locale, défauts dans les solides, optique et thermique, faisceaux de particules placés sous la responsabilité d'animateurs qui rassemblent les thèmes de recherche autour de trois thématiques horizontales fédé-

ratrices encourageant les synergies: (i) matériaux, verres: structure, dynamique et défauts, (ii) développements instrumentaux: conditions extrêmes, haute température et irradiation, (iii) nucléaire: déchets, nouveaux réacteurs (fission, fusion).

PÔLES DE COMPÉTITIVITÉ, COLLABORATIONS ET PARTENARIATS

Nos activités de recherche sont soutenues par l'ANR et des programmes européens, elles nous placent en interaction avec 6 pôles de compétitivité en et hors Région Centre (Pôle européen de la céramique, Cosmetic valley, Elastopole...). Les chercheurs du CEMHTI animent ou participent aux travaux de plusieurs groupements de recherche (GdR Verre, MATINEX, PACEN, GEDEPEON, PAMIR, ChimARC, PACTE), de programmes interdisciplinaires (PACEN, Energie, Matériaux), et de fédérations régionales (FR2950 RMN Bassin Parisien), nationales (Fédération transferts de masse et de chaleur – TMC, Fédération recherche fusion par confinement magnétique) ou internationales (FIRE Federation for international refractory research and education). Nos relations industrielles sont principalement tournées vers les centres de

Thématiques scientifiques

- Structure locale à l'échelle atomique et moléculaire, matériaux cristallins, amorphes ou vitreux
- Homogénéité, hétérogénéité à différentes échelles
- Milieu fondu, fusion, cristallisation, démixtion
- Propriétés électriques et de transport : conductivité, diffusion
- Propriétés physiques et thermophysiques
- Transferts radiatifs et propriétés optiques
- Vieillessement, traitements thermiques, altération, corrosion, irradiation, défauts
- Volume, surface et interfaces : greffage, adhésion, fonctionnalisation
- Analyse par activation

[1] Site internet du CEMHTI : <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/> ou google CEMHTI





recherche des grands groupes avec également des relations suivies avec des TPE/PME régionales.

Les spectromètres RMN très hauts champs du laboratoire font partie du TGE RMN très hauts champs (FR3050) qui fonctionne comme un outil national offrant du temps d'accès sur proposition d'expérience. Une démarche similaire est en cours pour coordonner l'accès sur les installations d'irradiation.

QUELQUES EXEMPLES RÉCENTS ET MARQUANTS DANS LE DOMAINE DES VERRES OU DES MILIEUX FONDUS

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE MILIEUX FONDUS (M. MALKI)

L'impédancemétrie développée au laboratoire vient en complément des études spectroscopiques en donnant accès aux données diélectriques dans une gamme de fréquence allant du Hz à la dizaine de MHz. Les mesures de conductivité électrique s'appuient sur un dispositif original qui permet d'accéder aux mobilités ioniques dans les solides comme dans les liquides à haute température (jusqu'à 2000K). Ainsi l'étude de la mobilité de Ca^{2+} dans les verres CaO-SiO_2 a permis de mettre en évidence une transition de rigidité dans ce système. Les différents résultats révèlent un comportement de percolation de conductivité à une concentration voisine de 50 % molaire de CaO , en accord avec les prédictions de la théorie des contraintes. Fort de ces connaissances amont de la mobilité dans des verres modèles, le dispositif du CEMHTI contribue à la caractérisation de systèmes liés à l'utilisation des verres comme matrice d'inertage de déchets industriels. Le comportement d'ions lourds tel que le Ru (atome modélisant les actinides) a pu ainsi être expliqué en collaboration avec le CEA Marcoule. Plus récemment, dans le cadre d'un projet ANR avec l'ISTO d'Orléans, les mesures électriques ont montré que la conductivité des carbonates fondus est de 3 ordres de grandeurs supérieure à celle des silicates et 5 fois celle de l'olivine hydratée. Ces résultats

permettent d'interpréter les hautes conductivités électriques mesurées dans les parties hautes du manteau terrestre en termes de concentration de carbone. Il est ainsi possible d'expliquer les résultats expérimentaux par la présence de carbonates (0,1 % en volume en moyenne) en accord avec les concentrations de CO_2 observable dans les dorsales océaniques. Ce travail original a donné lieu à une publication, en novembre 2008 dans la revue Science (figure 1).

LÉVITATION AÉRODYNAMIQUE : UN OUTIL PERMETTANT L'ÉLABORATION ET LA CARACTÉRISATION À TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE ; APPLICATION AUX ALUMINATES VITREUX (M. LICHERON, F. MILLOT)

Le four de lévitation aérodynamique du CEMHTI permet d'une part d'atteindre la température de fusion souvent très élevée (1600-2400 °C) de tous les aluminates et d'autre part de réaliser des trempes rapides ($\sim 300^\circ\text{C/s}$) favorables pour la vitrification d'un très large panel de compositions. Le CEMHTI, grâce à cet outil exceptionnel par ailleurs implanté sur plusieurs moyens spectroscopiques (RMN, EXAFS et XANES, diffusion et diffraction des RX et neutrons) peut aborder des études de structure et dynamiques sur des liquides et des verres.

Dans la continuité de travaux déjà réalisés au laboratoire sur les aluminates binaires de calcium, nous réalisons une étude systématique du rôle des ions alcalino terreux et des terres

Familles de matériaux

- Verres, céramiques, vitrocéramiques, réfractaires, sels fondus
- Matériaux hybrides, fonctionnels ou fonctionnalisés : organique/inorganique, poreux, mésoporeux, catalyseurs
- Matériaux biocompatibles
- Matériaux pour l'énergie, biomasse, solaire
- Matériaux de stockage, inertage
- Matériaux pour le nucléaire

Techniques expérimentales

- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) Haute Résolution Solide et Haute Température, accès national dans le cadre du TGE RMN THC (FR3050)[2].
- Rayons X et Neutrons avec des dispositifs haute température dédiés, et un accès privilégié sur SOLEIL dans le cadre d'un partenariat SOLEIL Région Centre.
- Spectroscopies vibrationnelles : réflexion, transmission et émission Infrarouge, Raman et Brillouin, large gamme spectrale, haute température
- Cyclotron et les dispositifs d'irradiation associés (ions légers)
- Van de Graaff et analyse nucléaire dynamique des ions légers
- Accélérateur de positons lents pour la caractérisation de défauts
- Conductivité électrique par mesure d'impédance dans l'état solide et l'état fondu
- Lévitation aérodynamique et mesure de paramètres thermophysiques
- Microscopie électronique à balayage environnementale en température
- Analyse thermique (ATG, ATD, DSC) et DRX en température

[2] TGE RMN Très Hauts Champs FR3050 : <http://www.tgir-rmn.org/>

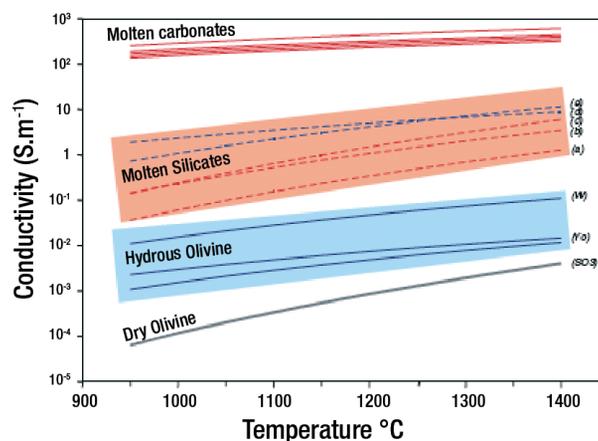


Figure 1



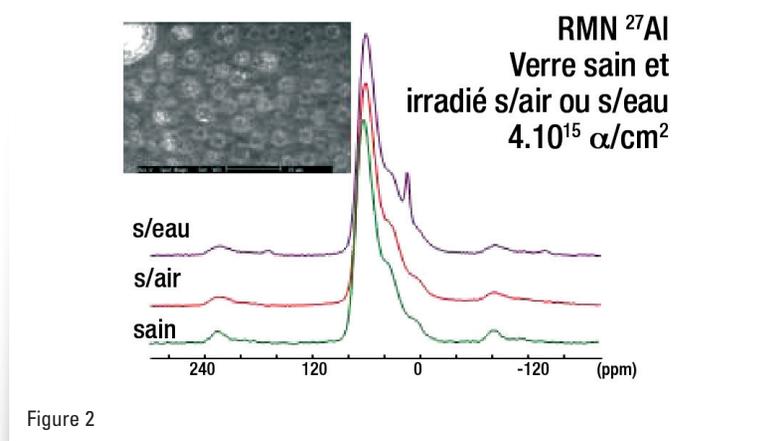


Figure 2

rare sur la structure des aluminates vitreux qui pour la plupart ne peuvent être obtenus qu'en lévitation, afin de mieux comprendre la formation de ces verres. Leur structure est abordée en couplant approche vibrationnelle (spectroscopies Raman et IR) et approche structurale locale (RMN, EXAFS et XANES). Cette démarche multi spectroscopique permet de décrire ces verres en distinguant structure locale et structure à moyenne distance. Les premiers résultats de cette étude montrent que la vitrification n'est pas directement reliée à l'existence de points eutectiques. Par ailleurs, l'ion alcalino-terreux ($M = Ca, Sr, Ba$) des verres $M_xAlO_{3/2+X}$ ($x > 0.5$) permet de former des réseaux plus ou moins polymérisés de tétraèdres AlO_4 dont les propriétés vibrationnelles sont sensibles à sa nature.

IRRADIATION DE MATRICES VITREUSES (N. PELLERIN, P. SIMON, C. CORBEL)

La maîtrise du stockage des déchets nucléaires engage les chercheurs, en partenariat avec le CEA, à prospecter vers des matrices d'inertage spécifiques pour les actinides mineurs qui sont les éléments les plus radiotoxiques. Au laboratoire, un large domaine d'investigation concerne les verres aluminosilicatés de terres rares, les lanthanides étant de bons simulants (non toxiques) pour les actinides mineurs. C'est la potentialité réelle de ces verres à préserver leur intégrité dans un contexte de stockage à long terme qui est envisagée à l'aide d'expériences spécifiques. Grâce au cyclotron, nous disposons d'un moyen d'irradiation externe permettant de soumettre les verres nucléaires modèles à des faisceaux de particules alpha de grandes fluences et de hautes énergies. Une cellule d'irradiation a été développée afin de permettre de réaliser des expériences d'irradiation en condition de radiolyse : un disque de verre est mis en contact avec de l'eau (ou toute autre solution) au niveau de sa face arrière, et traversé par un faisceau de particules. La radiolyse de l'eau engendre la formation de très nombreuses espèces radiolytiques instables et les mécanismes d'altération sont alors exacerbés. Les analyses par micro-Raman permettent une étude sélective des surfaces d'entrée et de sortie des disques irradiés. Des cartographies de la surface peuvent maintenant être établies avec une résolution

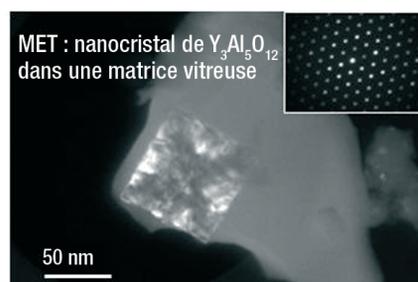
de 1 à 2 μm^2 . Un dispositif Raman adapté à une cellule d'irradiation pourra dans un futur proche permettre le suivi in situ de l'interface verre-eau sous irradiation. La spectroscopie RMN est cependant incontournable pour identifier les modifications structurales locales occasionnées par ces traitements, en particulier grâce aux noyaux silicium ^{29}Si et aluminium ^{27}Al qui constituent le réseau. Une évolution sensible de la répartition des noyaux d'aluminium dans les environnements tétraédriques Al_{IV} , pentaédriques Al_V et octaédriques Al_{VI} est ainsi constatée après irradiation de ces matrices à partir d'un seuil de fluence dépendant de la composition chimique du verre. La radiolyse conduit pour certaines matrices à des effets de cristallisation. (Figure 2)

CRISTALLISATION ET LUMINESCENCE (M. ALLIX)

Les vitrocéramiques constituent une famille de matériaux originale, associant propriétés physico-chimiques des cristaux et avantages du verre (mise en forme, coût d'élaboration...). Les vitrocéramiques transparentes, constituées de nanocristaux dans une matrice vitreuse, font aujourd'hui l'objet d'un intérêt particulier : elles permettent en effet d'accéder à des propriétés optiques modulables (luminescence par exemple).

Le principal défi consiste à maîtriser les processus de cristallisation depuis les prémices de la nucléation dans le verre (structure locale à l'échelle atomique) jusqu'à la croissance des cristaux présents dans les nano vitrocéramiques, ceci afin d'éviter l'opacification et de contrôler les propriétés optiques. Le large éventail de techniques de synthèse et de caractérisation in situ (microscopie électronique, diffraction, spectroscopies) présentes au laboratoire permet l'analyse et la compréhension de ces différentes étapes multi-échelles.

Plus particulièrement, l'étude de la cristallisation de verres d'aluminosilicates de terres rares dopés nous a permis de mettre en évidence différents processus de cristallisation selon la composition vitreuse nomi-

MET : nanocrystal de $Y_3Al_5O_{12}$ dans une matrice vitreuse

Bille vitrocéramique (3mm)

Figure 3





nale choisie. Récemment, nous avons synthétisé des nano vitrocéramiques translucides luminescentes, soulignant dans le même temps les nombreuses potentialités de ces vitrocéramiques puisqu'il est possible de moduler la couleur et l'intensité de la luminescence selon la nature de la phase cristallisée et des dopants ainsi que du traitement thermique utilisés. (Figure 3)

DIFFUSION DE L'HE DANS DES VERRES NUCLEAIRES (T. SAUVAGE)

Le verre de type alumino-borosilicate de sodium est le matériau de référence pour confiner les radioéléments issus du retraitement des combustibles nucléaires usés. La silice qui est l'oxyde majoritaire confère au matériau l'essentiel de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Les éléments radioactifs sont dispersés de manière homogène dans le verre et forment généralement des liaisons chimiques fortes avec les principaux formateurs du réseau vitreux. Les décroissances alpha des actinides mineurs inclus dans la matrice vitreuse induisent de l'endommagement et une accumulation d'hélium radiogénique.

Afin de déterminer quelle quantité d'hélium restera occluse dans le verre en fonction du temps de stockage et de comparer celle-ci à la solubilité du verre, des études spécifiques sont menées en collaboration avec le CEA pour comprendre les mécanismes de diffusion de l'hélium dans une matrice inerte simulant le verre nucléaire. L'accumulation d'hélium est réalisée par une implantation externe d'ions d'hélium à des concentrations de 3 à 30 fois plus importantes que celle obtenues dans un verre après 10 000 ans de stockage. Nos travaux montrent une mobilité de l'hélium dès -20°C et révèlent l'existence de deux populations d'atomes d'hélium dans le matériau. La première population diffuse avec un coefficient de diffusion thermique suivant une loi d'Arrhenius. Les coefficients de diffusion sont déterminés à partir de l'évolution des profils d'implantation en fonction de la

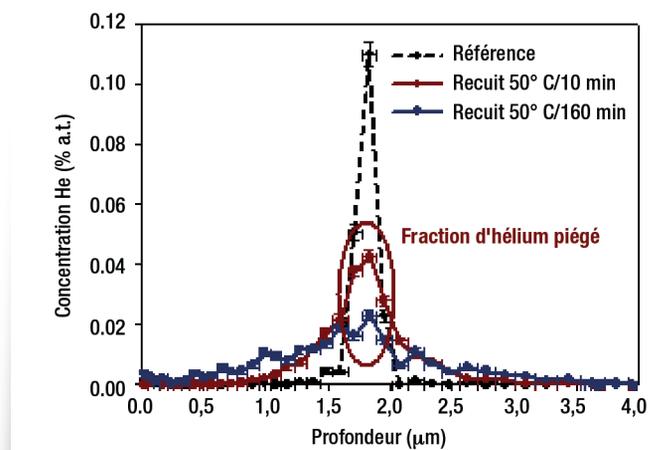


Figure 4

température avec le système DIAD-DHEM. Ce dispositif unique en France permet, par techniques nucléaires, de mesurer en ligne en fonction de la température (-130°C à 1400°C) le taux de rétention d'hélium et le profil en profondeur correspondant. La deuxième population initialement piégée est de l'ordre de 20 % de la fluence initiale. Elle est remise en solution dans la matrice vitreuse en fonction du temps et de la température du recuit. Des études complémentaires sur des matrices pré-endommagées aux ions lourds sont en cours pour comprendre les processus de piégeage. (Figure 4)

IMAGERIE RAMAN D'INHOMOGENEITES DANS DES VERRES SILICATES. (P. SIMON, Y. VAILLS)

Des défauts en forme de nappes se forment parfois lors de l'élaboration de verres. Il s'agit ici d'un verre silicaté, élaboré au CEMHTI. Bien que faiblement visibles, ces défauts peuvent affecter les propriétés optiques du verre. Les méthodes modernes d'imagerie Raman sont extrêmement performantes pour sonder d'éventuelles inhomogénéités à ces échelles de distance, entre le micron et le millimètre. La cartographie Raman permet effectivement de préciser l'origine de ces défauts : une carte constituée de dizaines de milliers de spectres (surface couverte 2 mm^2), acquies avec un pas de l'ordre de $1\mu\text{m}$, est analysée par un traitement statistique des données, de type analyse en composantes principales. Ceci met

en évidence des inhomogénéités liées aux nappes. La figure montre la distribution d'intensité de la raie Raman de la vibration SO_4 . Les ions sulfate, introduits comme affinant (taux $< 1\%$) lors de l'élaboration, se distribuent préférentiellement au voisinage des nappes, en particulier du côté extérieur dans les zones de repliement. Il est à noter que la simple comparaison de spectres Raman des zones "riches" et "pauvres" en sulfate est insuffisante pour conclure, la différence entre spectres est trop faible. Seul le gain statistique apporté par un très grand nombre de spectres permet de mettre en évidence ces inhomogénéités de distribution des ions sulfate. Des mesures en microscopie électronique à balayage (analyse WDX) ont confirmé cette inhomogénéité. Cet exemple est une excellente illustration des potentialités qu'offrent les méthodes d'imagerie Raman dans la caractérisation de matériaux inhomogènes. (Figure 5)

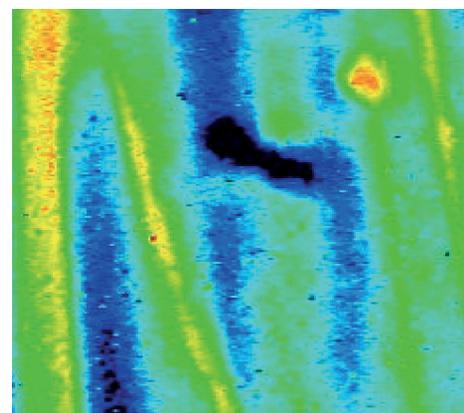


Figure 5



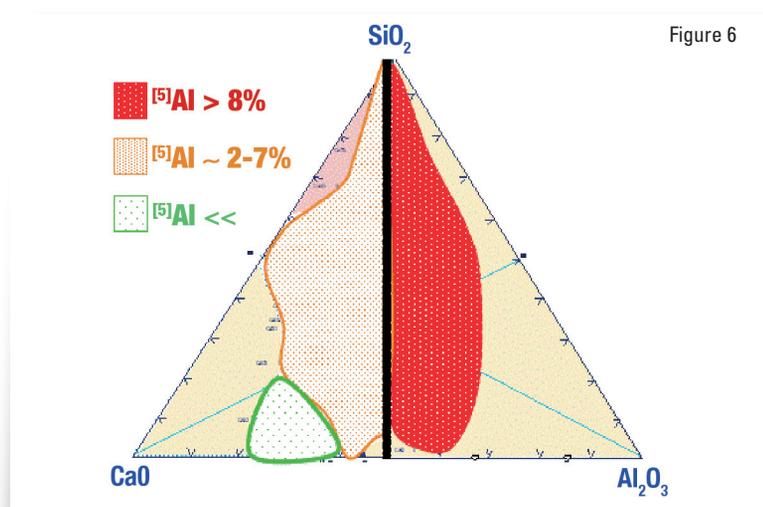


Figure 6

COORDINENCE EXCEPTIONNELLE DANS LES ALUMINOSILICATES VITREUX (V. MONTOULLOUT, D. MASSIOT)

On considère généralement que le réseau des verres de silicates, d'alumino-silicates ou d'aluminates est constitué d'un réseau de tétraèdres (T) occupés par le Silicium (SiO_4^{4-}) ou l'Aluminium (AlO_4^{5-}), reliés entre eux par des ponts oxygène de type μ_2 (T O T). Pour assurer une neutralité électrique, les tétraèdres alumineux sont alors compensés par des alcalins ou des alcalino-terreux comme dans les phases cristallines de feldspath, de feldspathoïdes ou de plagioclases. Dans le domaine hyper-alumineux (zone rouge) apparaît un déficit de charges compensatrices qui se traduit par une augmentation de la coordinence comme observé dans les verres d'aluminosilicates de lanthanides où l'aluminium occupe des

coordinences allant de 4 à 6. L'augmentation de la sensibilité et de la résolution apportée par les expériences RMN à très hauts champs magnétiques nous a permis de montrer que, dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ l'aluminium en coordinence 5 (zone orange) est observable dans l'ensemble du diagramme ternaire (~5 %), y compris pour les faibles teneurs en aluminium, et que l'aluminium ne se trouve exclusivement en coordinence tétraédrique que proche du binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (zone verte). Nous avons, par ailleurs, pu mettre en évidence l'existence d'oxygène μ_3 (OT_3) pontant trois tétraèdres. Les motifs structuraux exceptionnels (SiO_5 , AlO_5 , AlO_6 , $\text{O } \mu_3$...) toujours en faible teneur, apparaissent comme caractéristiques de la variabilité de la structure vitreuse. (Figure 6)

MOTIFS MOLÉCULAIRES, ORDRE CHIMIQUE ET TOPOLOGIQUE DANS LES STRUCTURES VITREUSES (M. DESCHAMPS, F. FAYON)

La structure vitreuse, homogène et isotrope à l'échelle macro- ou microscopique est par nature inhomogène à l'échelle de l'atome ou du motif moléculaire, en particulier pour des compositions complexes. Le désordre, par référence à des structures cristallines, peut se traduire de différentes manières, soit de façon purement géométrique par la distribution des angles et des distances de liaison en conservant les motifs structuraux soit par l'introduction d'une varia-

bilité de l'environnement chimique des formateurs de réseau. On pourra ainsi parler d'un désordre structural ou topologique et d'un désordre chimique dont il est intéressant de faire la part. Pour pouvoir répondre à cette question nous avons développé des méthodes de RMN haute résolution solide permettant à la fois de caractériser sans ambiguïté non seulement la première sphère de coordination (coordinence) mais également le nombre et la nature des atomes liés chimiquement, décrivant ainsi des motifs structuraux pouvant s'étendre jusqu'à des tailles sub-nanométriques. Il devient ainsi possible de différencier et de quantifier les tailles de chaînes dans des phosphates ou des silicates, de caractériser la substitution de l'aluminium dans les sites tétraédriques chimiquement liés à des silicium (Q^4_{nAl}) dans des verres d'alumino-silicates, ou de discuter la formation de clusters d'aluminium dans des verres d'alumino-borates. (Figure 7)

RÔLE DES CATIONS DANS LES SILICATES VITREUX (D. DE SOUSA MENESES)

L'ajout d'alcalins ou d'alcalino-terreux dans une matrice vitreuse entraîne une forte modification de ses propriétés physicochimiques. Comprendre ces évolutions nécessite de connaître de façon précise comment s'insèrent les ions dans la structure et leur impact sur le réseau silicaté. La spectroscopie infrarouge, qui donne accès à l'ensemble des fonctions optiques, permet d'apporter des réponses à ces questions. Un ajustement des spectres via des modèles de fonction diélectrique incluant une prise en compte du désordre structural autorise une analyse fine de la dynamique et de la structure des verres. Le domaine de l'infrarouge lointain donne accès aux différents types de site occupés par les cations et à leurs taux d'occupation. La gamme spectrale de l'infrarouge moyen porte quant à elle l'information sur le réseau silicaté. Nous avons pu montrer que dans certains systèmes binaires et au-delà d'un certain seuil, les cations n'ont plus un rôle de modifi-

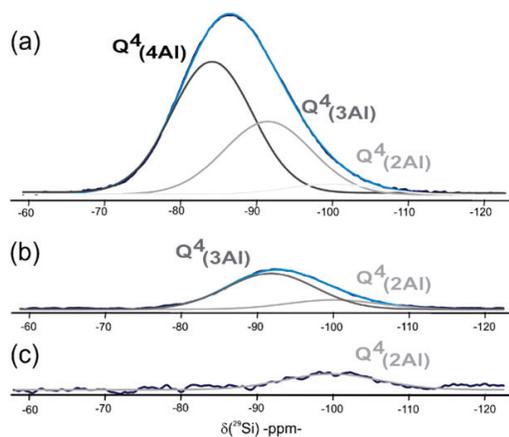


Figure 7



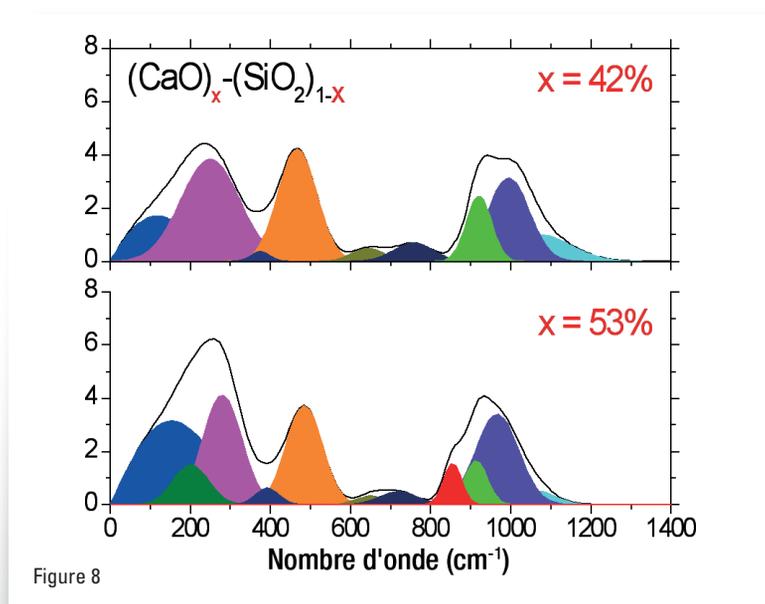


Figure 8

cateur de réseau mais deviennent formateurs en développant progressivement leur propre sous-réseau. Ce changement de comportement est matérialisé dans l'infrarouge lointain par l'apparition d'une bande supplémentaire permettant de quantifier la proportion de cations impliqués dans le sous-réseau et dans la réponse du réseau silicaté à cause d'un ralentissement de la dépolymérisation (Figure 8).

ÉVOLUTION STRUCTURALE LORS DU REFROIDISSEMENT D'UN ALUMINATE DE CALCIUM (L. HENNET, D. ZANGHI)

En ce qui concerne la formation du verre, on ne dispose que de très peu de données expérimentales sur l'évolution de la structure et de la dynamique du liquide lors de son refroidissement jusqu'à la transition vitreuse. La raison principale est la difficulté d'effectuer des mesures très rapides à hautes températures. Un des objectifs de l'équipe "Etudes par rayonnements synchrotron et neutronique" est d'utiliser les grands instruments pour étudier la structure et la dynamique dans les liquides à l'approche de la transition vitreuse. Les facteurs de structure obtenus par des mesures de diffusion de rayons X en temps réel sur l'aluminate de calcium CaAl_2O_4 lors de son refroidissement à partir de l'état fondu montrent une évolution de l'ordre à

moyenne distance. La structure locale obtenue à partir des fonctions de corrélations de paires, montre une diminution de la distance Al-O de 1.82 à 1.76 Å en bon accord avec la baisse de coordinence Al-O de 4.4 à 4. Cette évolution de l'ordre à courte et moyenne distances intervient dans les deux cas à partir d'une température d'environ $1.25T_g$ très proche de la température de "crossover" des liquides fragiles. Des études en cours, utilisant notamment la diffusion

inélastique des rayons X et des neutrons, devraient permettre de relier cette évolution structurale à l'évolution de la dynamique du liquide. (Figure 9)

VERRES ET RÉFRACTAIRES (J. POIRIER)

Les céramiques réfractaires sont indispensables pour élaborer les verres à hautes températures. Ces céramiques sont soumises à d'intenses et complexes sollicitations thermo-chimiques et thermomécaniques, ces sollicitations étant souvent associées. La maîtrise de leur composition et de leur architecture à l'échelle de la microstructure est fondamentale pour assurer une bonne tenue des revêtements et des structures réfractaires. Pour relever les futurs défis auxquels les industries verrières sont confrontées (élaboration de verres avec moins d'impuretés, durabilité des fours...), une connaissance plus fine des milieux fondus et de leurs interactions avec les réfractaires est requise. De grands progrès ont été réalisés ces dernières années car les techniques expérimentales associées à de puissants outils numériques (calculs thermo-chimiques et thermomécaniques) permettent d'obtenir des

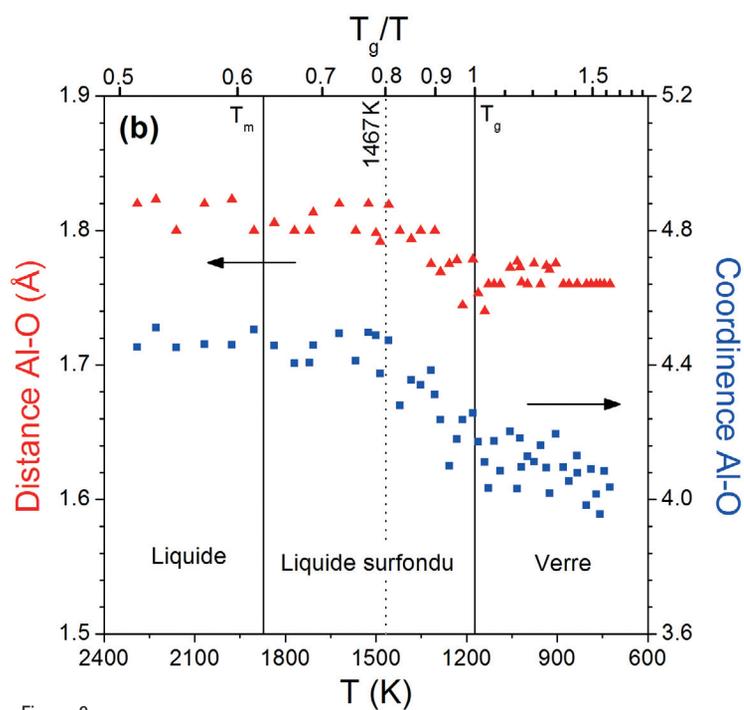


Figure 9



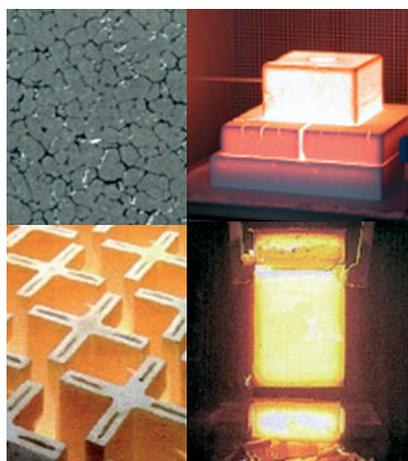


Figure 10

informations auparavant difficilement accessibles. Les outils de modélisation multi physique et multi échelle et les collaborations scientifiques d'équipes de recherche pluridisciplinaire permettent de mieux comprendre et identifier les phénomènes d'endommagement à très haute température et de développer des matériaux plus performants résistants à de plus hautes températures et de manière plus durable. (Figure 10)

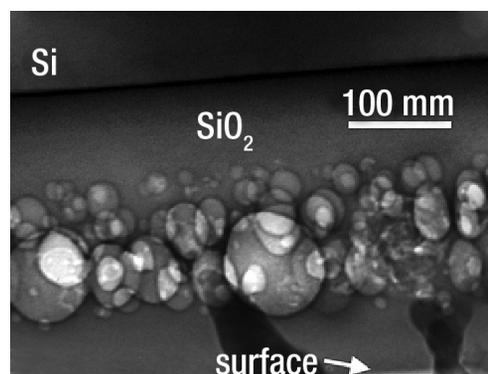


Figure 11

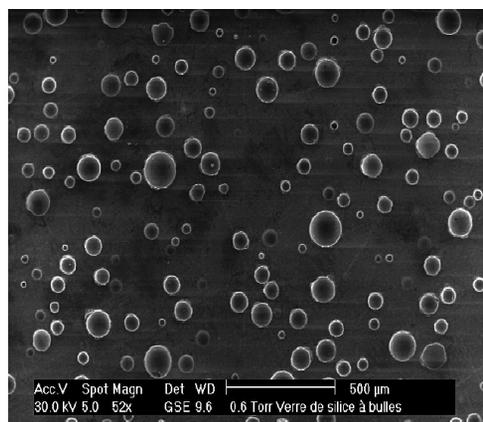


Figure 12

NANO-BULLES DANS SiO_2 (E. NTSOENZOK)

L'étude des nano-bulles formées par implantation de gaz rares dans une matrice amorphe de SiO_2 nous a permis de montrer que, hormis l'hélium et le néon, tous les autres gaz rares étudiés permettent d'y créer des nano-bulles/cavités. Cependant, l'évolution thermique de ces bulles dépend de la nature de l'ion implanté. Nous avons globalement réparti les différents gaz étudiés en trois grandes catégories : - les 'fast diffuseurs' (He, Ne) qui exo-diffusent très rapidement du SiO_2 et ne permettent pas par conséquent la formation de nano-bulles ; - les 'border gases' (Ar, Kr) qui permettent la formation de nano-bulles mais celles-ci sont relativement peu stables avec la température et - les 'stable gases' (Xe) : le Xe et les nano-bulles/cavités créées restent stables jusqu'à des températures de 1100 °C. Les analyses par positons (PAS) lents et par infrarouge (IR) confirment la présence de la nano-porosité induite par le Xe dans SiO_2 . L'une des principales applications visées étant la réalisation d'un oxyde à faible constante diélectrique, nous avons réalisé une structure MOS avec l'oxyde implanté. Les résultats obtenus montrent bien que l'implantation se traduit par une réduction sensible de la constante diélectrique. En combinant les résultats de microscopie électronique en transmission (TEM), IR, PAS et capacité-tension (C-V), nous avons montré que cette réduction de la constante diélectrique était due à l'effet combiné de la polarisabilité et de la nano-porosité. La réduction de la polarisabilité étant la réduction des liaisons Si-O par des liaisons Si-Si moins polaires. La nano-porosité est quant à elle induite par les nano-bulles/cavités. (Figure 11)

ABSORPTION ET DIFFUSION DU RAYONNEMENT THERMIQUE DANS DES VERRES POREUX DE SILICE (B. ROUSSEAU)

L'apport d'énergie via le rayonnement thermique dans la matière vitreuse est régi par ses propriétés optiques intrinsèques. Nous enten-

dons ici des mécanismes d'absorption de la lumière qui sont uniquement fonction de la nature chimique du verre, et donc des atomes le constituant. Quand le milieu vitreux devient texturé, et qu'il comporte à sa surface et en son volume des diffuseurs (pore, bulle, inclusion, fissure), il est nécessaire d'ajouter aux premiers mécanismes des composantes extrinsèques pour comprendre pourquoi le rayonnement peut être absorbé différemment et pourquoi il peut aussi être diffusé. La texture se définit ici comme étant l'arrangement spatial des diffuseurs ainsi que leurs distributions de tailles. Quel est le rôle exact de la texture ? Pour mieux comprendre cette problématique, nous avons modélisé le comportement radiatif de verres de silice à bulles à partir de leur image tridimensionnelle obtenue par μ -tomographie X. Une simulation par lancer de rayon reproduit pour le milieu numérisé les conditions expérimentales nécessaires à la mesure de l'émissivité spectrale. La bonne adéquation entre les résultats numériques et les mesures expérimentales valide le code de prédiction, qui est alors appliqué à des verres numériques à textures prescrites (distribution de taille de rayons, porosité et surface volumique fixée). Entre autres résultats, il est possible de montrer que la rétrodiffusion de la lumière incidente est favorisée, à porosité fixée, par une forte concentration de petits diffuseurs. Elle est minimisée pour une petite concentration de grosses bulles. La seule prise en compte de la porosité macroscopique, représentée ici par les bulles de taille submillimétrique, suffit à expliquer le comportement réel du milieu. Mais pour des verres dotés aussi de pores microniques nous développons des nouvelles méthodologies permettant d'intégrer simultanément toutes les contributions optiques issues du volume du verre. (Figure 12)

STRUCTURE ET DYNAMIQUE LOCALE DANS LES OXYDES ET LES SELS FONDUS (C. BESSADA, A. RAKHMATULLIN, P. FLORIAN)

L'approche de la structure des mi-





lieux fondus qu'ils soient oxydes ou fluorures, est souvent un challenge expérimental en raison des températures élevées et de la réactivité de l'échantillon vis-à-vis des matériaux et de l'atmosphère environnante. Par RMN à haute température, il est aujourd'hui possible de décrire ces milieux en termes d'espèces anioniques ou de complexes, dont on peut estimer la concentration relative en fonction de la composition ou de la température. Deux types de montages ont été développés au laboratoire depuis plusieurs années utilisant le principe du chauffage laser CO₂, selon la gamme de température : la lévitation aérodynamique pour les oxydes fondus à très haute température (2500 °C), ou un système de creuset étanche, en céramique (nitrure de bore, ou MgO) pour l'étude de sels fondus ou de silicates et borosilicates dans une gamme de température plus « moyenne » jusqu'à 1400 °C. Dans le liquide, du fait de la dynamique, le signal RMN est fin et unique. Sa position nous renseigne sur la structure moyenne autour du noyau observé et sur les espèces en présence dans le milieu. Des développements récents nous permettent aujourd'hui de proposer non seulement une description structurale de ces milieux fondus et de donner une idée plus précise de leur spéciation, mais aussi d'aborder les propriétés de transport des espèces en présence, par RMN à gradient de champ. Le montage développé et utilisant le même principe de chauffage par laser permet aujourd'hui de mesurer directement les coefficients d'autodiffusion dans différents mélanges jusqu'à 1400 °C, dans des conditions stables, en s'affranchissant des problèmes de convection. (Figure 13)

LISTE DES PUBLICATIONS CITEES DANS LE TEXTE

Une liste exhaustive des publications du laboratoire est disponible sur notre site internet avec la possibilité de demander des tirés à part :

- Toutes les publications :
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/Publications/>

- Publications citées ci-dessous :

<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/presentation/verre2009>

Massiot D., Fayon F., Deschamps M., Cadars S., Florian P., Montouillout V., Pellerin N., Hiet J., Rakhmatullin A., Bessada C., Detection and use of small J couplings in solid state NMR experiments, *Comptes Rendus Chimie, ASAP* in press

Bourgel C., Micoulaut M., Malki M., Simon P., Molar volume minimum and adaptative rigid networks in relationship with the intermediate phase in glasses, *Phys. Rev. B*, 79(2009)

Le Saout G., Simon P., Fayon F., Blin A., Vaills Y., Raman and Infrared Structural Investigation of (PbO)_x(ZnO)_(0.6-x)(P₂O₅)_{0.4} glasses, *J. Raman Spec.*, 40(2009), p. 522-526

Hiet J., Deschamps M., Pellerin N., Fayon F., Massiot D., Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(2009), p. 6935-6940

Florian P., Fayon F., Massiot D., ²J Si-O-Si scalar spin-spin coupling in the solid-state: the case of crystalline and glassy wollastonite CaSiO₃, *J. Phys. Chem. C*, 113(2009), p. 2562-2572

Lee S.K., Deschamps M., Hiet J., Massiot D., Park S.Y., Connectivity and proximity between quadrupolar nuclei in oxide glasses: Insights from through-bond and through-space correlations in solid-state NMR, *J. Phys. Chem. B*, 113(2009), p. 5162-5167

Pfiegler R., Lefbvre L., Malki M., Allix M., Grandjean A., Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *J. Nucl. Mater.*, 389(2009), p. 450-457

Santos C.N., De Sousa Meneses D., Eche-gut P., Neuville D.R., Hernandez A.C., Ibanez A., Structural, dielectric and optical properties of yttrium calcium borate glass, *Appl. Phys. Lett.*, 94(2009)

Balda R., García-Revilla S., Fernández J., Seznec V., Nazabal V., Zhang X.H.,

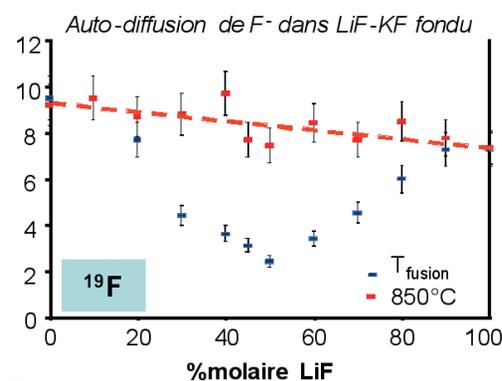


Figure 13

Adam J.L., Allix M., Matzen G., Upconversion luminescence of transparent Er³⁺-doped chalcogenide glass-ceramics, *Optical Mater.*, 31(2009), 760

Pfiegler R., Malki M., Guari Y., Lario-nova J., Grandjean A., Electrical conductivity of RuO₂-Borosilicate glasses: Effect of the synthesis route, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(2009), p. 1560-1566

Bessada C., Rakhmatullin A., Rollet A.L., Zanghi D., High temperature NMR approach of mixtures of rare earth and alkali fluorides: an insight into the local structure, *J. Fluorine Chem.*, 130(2009), p. 45-42

Rollet A.L., Godier S., Bessada C., High temperature NMR study of the local structure of molten LaF₃-AF (A = Li, Na, K and Rb) mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(2008), 3222

Deschamps M., Fayon F., Hiet J., Ferru G., Derieppe M., Pellerin N., Massiot D., Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(2008), p. 1298-1303

Neuville D.R., Cormier L., Montouillout V., Florian P., Millot F., Rifflet J.C., Massiot D., Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ²⁷Al NMR and Raman spectroscopy investigations, *Am. Mineral.*, 93(2008), p. 1721-1731

Massiot D., Fayon F., Montouillout V., Pellerin N., Hiet J., Roiland C., Florian P., Coutures J.P., Cormier L., Neuville





- D.R., Structure and dynamics of Oxyde Melts and Glasses: a view from multi-nuclear and high temperature NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 354(2008), p. 249-254
- Poirier J., Bouchetou M.L., Qafssaoui F., Ildefonse J.P., Analysis and interpretation of refractories microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides, *Journal of European Ceramic Society*, 28(2008), 8, p. 1557-1568
- Calvez L., Rozé M., Ledemi Y., Ma H.L., Lucas J., Allix M., Matzen G., Zhang X.H., Controlled crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX glasses for infrared applications, *Journal of the Ceramic society of Japan*, 116(2008), p. 1079
- Gaillard F., Malki M., Iacono-Marziano G., Scaillet B., Pichavant M., Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere, *Science*, 322(2008), p. 1363-1365
- Leoni E., De Sousa Meneses D., Ntsoenzok E., Canino M., Regula G., Ion Implantation: A Method of Producing Low-k Silicon Oxide-based Materials, *ECS Transactions*, 13(2008), p. 385-391
- Catan F., De Sousa Meneses D., Blondeau J.P., Allam L., Structural changes of Ag^+Na^+ ion exchanged soda-lime glasses investigated by scanning electron microscopy and infrared reflectivity, *J. Non-Cryst. Solids*, 354(2008), p. 1026-1031
- Florian P., Anghel E.M., Bessada C., Structural description of the $Na_3AlF_6-Na_2B_4O_7-TiO_2$ system. Part II: A multinuclear approach, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007), p. 968-981 & 111(2007), p. 962-967
- Bessada C., Rakhmatullin A., Rollet A.L., Zanghi D., Lanthanide and actinide speciation in molten fluorides: a structural approach by NMR and EXAFS spectroscopies, *J. Nucl. Mater.*, 360(2007), p. 43-48
- Novita D.I., Boolchand P., Malki M., Micoulaut M., Fast-ion conduction and flexibility of glassy networks, *Phys. Rev. Lett.*, 98(2007), p. 195501-195504
- Rousseau B., Di Michiele M., Canizarés A., De Sousa Meneses D., Echegut P., Thovert J.F., Temperature effect (300-1 500 K) on the infrared photon transport inside a X-ray microtomographic reconstructed porous silica glass, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 104(2007), p. 257-265
- Hillers M., Matzen G., Véron E., Dutreilh-Colas M., Douy A., The Application of In-Situ High Temperature Techniques to Investigate the Effect of B_2O_3 on the Crystallization Behavior of Aluminosilicate E-Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(2007), p. 720-726
- Martin G., Sauvage T., Desgardin P., Garcia P., Carlot G., Barthe M.F., Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low He^3 concentration detection in UO_2 and SiC, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Res. B*, 258(2007), p. 471-478
- Florian P., Sadiki N., Massiot D., Coutures J.P., A ^{27}Al NMR study of the structure of lanthanum and yttrium based aluminosilicate glasses and melts, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007), p. 9747-9757
- Hennet L., Pozdnyakova I., Bytchkov A., Price D.L., Greaves G.N., Wilding M., Fearn S., Martin C.M., Thiaudière D., Bézar J.F., Boudet N., Saboungi M.L., Development of structural order during supercooling of a fragile oxide melt, *J. Chem. Phys.*, 126(2007)
- Rousseau B., De Sousa Meneses D., Echegut P., Di Michiel M., Thovert J.F., Prediction of the thermal radiative properties of an x-ray tomographed porous silica glass, *App. Optics*, 46(2007), p. 4266
- Assaf H., Ntsoenzok E., Leoni E., Barthe M.F., Ruault M.O., Kaitasov O., Ashok S., Nanocavity generation in SiO_2 by Kr and Xe ion implantation, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(2007), p. G72-G75
- Assaf H., Ntsoenzok E., Barthe M.F., Leoni E., Ruault M.O., Ashok S., Anomalous Evolution of Bubbles in Krypton-Implanted SiO_2 , *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 994(2007), p. 125-130
- Assaf H., Ntsoenzok E., Barthe M.F., Ruault M.O., Sauvage T., Ashok S., Structural and nuclear characterizations of defects created by noble gas implantation in silicon oxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 253(2006), p. 222-226
- Neuvillle D.R., Cormier L., Massiot D., Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by ^{27}Al MQMAS NMR and Raman spectroscopy, *Chem. Geol.*, 229(2006), p. 173-185
- Malki M., Micoulaut M., Chaimbault F., Vaills Y., Correlation between floppy to rigid transitions and non-Arrhenius conductivity in glasses, *Phys. Rev. Lett.*, 96(2006), p. 145504_1-145504_4
- Simko F., Rakhmatullin A., Boca M., Danek V., Bessada C., High temperature NMR study of Na_3AlF_6-FeO and $Na_3AlF_6-Fe_2O_3$ melts, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006), p. 4528-4532
- De Sousa Meneses D., Malki M., Echegut P., Optical and structural properties of calcium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 352(2006), p. 5301-5308
- De Sousa Meneses D., Malki M., Echegut P., Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy, *J. Non Cryst. Solids*, 352(2006), p. 769-776
- De Sousa Meneses D., Brun J.F., Rousseau B., Echegut P., Polar lattice dynamics of the $MgAl_2O_4$ spinel up to the liquid state, *J. Phys. Cond. Mat.*, 18(2006), p. 5669-5686
- Cormier L., De Sousa Meneses D., Neuvillle D., Echegut P., In situ evolution of the structure of alkali borate





glasses and melts by infrared reflectance and Raman spectroscopies, *Phys. Chem. Glasses*, 47(2006), p. 430-434

De Sousa Meneses D., Gruener G., Malki M., Echegut P., Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses, *J. Non Cryst. Solids*, 351(2005), p. 124-129

Iuga D., Morais C.M., Gan Z., Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., NMR Heteronuclear Correlation between Quadrupolar Nuclei in Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(2005), p. 11540-11541

Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: a NMR, Raman and XANES investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(2004), p. 5071-5079

Simon P., Moulin B., Buixaderas E., Raimboux N., Herault E., Chazallon B., Magneron N., Cattet H., Oswald J., Hocrelle D., High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection, *J. Raman Spec.*, 34(2003), p. 497-504

Pedeché S., Simon P., Matzen G., Moulin B., Blanchard K., Querel G., Probing gas bubbles inside industrial glasses by Raman scattering, *J. Raman Spec.*, 34(2003), p. 248-252

Bessada C., Anghel E.M., ¹¹B, ²³Na, ²⁷Al NMR study of solid and molten Na₃AlF₆-Na₂B₄O₇, *Inorg. Chem.*, 42(2003), p. 3884-3890

Lacassagne V., Bessada C., Florian P., Bouvet S., Ollivier B., Coutures J.P., Massiot D., Structure of High-Temperature NaF-AlF₃-Al₂O₃ Melts: a multinuclear NMR study, *J. Phys. Chem. B*, 106(2002), p. 1862-1868

Fayon F., Le Saout G., Emsley L., Massiot D., Through-Bond Phosphorus-Phosphorus Connectivities in Crystal-line and Disordered Phosphates by Solid-State NMR, *Chem. Commun.* (2002), p. 1702-1703

THESES EN RELATION AVEC LE VERRE OU LES MILIEUX FONDUS (DEPUIS 2000)

Julien Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides - 10/2009

Hector Gomart, Modélisation des propriétés thermo-radiatives de revêtements à haute efficacité énergétique - 20/11/2008

Viviana Cristiglio, Caractérisation structurale d'aluminates fondus. Expérience et modélisation - 27/03/2008

Maike Hillers, Cristallisation dans un verre d'aluminosilicate de calcium : effet du bore et apport de techniques in situ - 14/12/2007

Christine Bourgel, Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates - Application au système BaO-SiO₂ - 23/11/2007

Sabine Guichard, Modification des aluminés par des nitrures à l'état fondu - 26/10/2007

Claire Roiland, Etude de l'ordre local dans des phosphates désordonnés modèles par spectroscopies RMN et RAMAN - 17/10/2007

Hanan Assaf, Etude des nano-bulles induites par l'implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium : applications. - 26/09/2006

Aleksei Bytchkov, Structure et dynamique d'aluminates fondus et de verres Phosphore - Sélénium. Complémentarité de la résonance magnétique nucléaire et de la diffusion des rayons X et des neutrons - 31/01/2006

Fabrice Chaimbault, Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins. - 14/12/2004

Fayçal Qafssaoui, Role et effet de l'andalousite sur le comportement à la corrosion des céramiques réfractaires à haute teneur en alumine par les laitiers sidérurgiques - 15/04/2004

Stéphane Gossé, Caractérisation de l'alumine issue de la combustion de propergols aluminisés. Contribution à l'évaluation de l'émissivité de l'alumine à haute température, influence de l'ambiance gazeuse environnante - 01/01/2004

Vincent Sarou-Kanian, Etude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse - 18/12/2003

Jean François Brun, Mesure et analyse de l'émittance spectrale d'oxydes diélectriques à haute température. Une approche des phénomènes préfusionnels - 16/12/2003

Béatrice Moulin, Spectrométrie de diffusion Raman pour les hautes températures - Application à LiNbO₃ et d'autres oxydes modèles - 20/12/2002

Michael Capron, Synthèse et caractérisation d'aluminates et d'aluminosilicates de la température ambiante jusqu'au liquide à hautes températures - 17/12/2001

Gwen Le Saout, Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans les verres d'oxydes PbO ZnO P₂O₅ - 01/12/2001

Benoit Rousseau, Origines des propriétés thermoradiatives d'oxydes noirs - Optimisation d'un émetteur infrarouge. - 30/10/2001

Benoit Glorieux, Mesure de la densité, de la tension superficielle et de la viscosité de l'alumine liquide en fonction de la température et de l'environnement. - 01/04/2000

CONTACTS

Direction du CEMHTI
D. Massiot, M.F. Barthe, P. Echegut, L. Brutinot
email : dir.cemhit@cnrs-orleans.fr
Site internet du laboratoire : <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr>
Emails, tel. et pages personnelles : <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/contact/>
Version électronique du document : <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/presentation/verre2009/>

