



Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus : contexte des verres nucléaires

Judith Fournier-Renaud

► To cite this version:

Judith Fournier-Renaud. Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus : contexte des verres nucléaires. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONT034 . tel-01925448

HAL Id: tel-01925448

<https://theses.hal.science/tel-01925448>

Submitted on 16 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

**Préparée au sein de l'école doctorale I2S
Et de l'unité de recherche CEA, DEN, DE2D,
SEVT/LDMC**

Spécialité : Physique

Présentée par Judith FOURNIER-RENAUD

**Cinétiques de dissolution des cristaux dans
les silicates fondus – contexte des verres
nucléaires**

Soutenue le 9 novembre 2017 devant le jury composé de

Stéphanie DUCHÊNE, Professeure, Univ. Toulouse III
Nadia PELLERIN, Maître de conférences, Univ.d'Orléans
Michael TOPLIS, Directeur de recherche CNRS, Toulouse III
Annie PRADEL, Professeure, Univ. de Montpellier
Simon BLANCHER, Ingénieur, Eramet (Trappes)
Olivier PINET, Chargé de recherche, CEA Marcoule
François FAURE, Professeur, Univ. de Lorraine
Elise RÉGNIER, Ingénieure, Cea Marcoule
Victor PIOVESAN, Chargé d'affaires, AREVA

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Président du Jury
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Encadrante de thèse
Invité



Avant-propos

Ô toi lecteur qui t'apprête à lire cet ouvrage, sois prévenu qu'il est officiellement le résultat d'un travail de 3 ans. Mais sache surtout que, officieusement, il a été bien plus que cela. C'est une part de la vie du rédacteur qui s'achève sur ces quelques lignes qui, bien qu'elles soient les premières à être lues, ont été les dernières à être écrites. « Pourquoi en dernier ? » me demanderas tu. Simplement parce que ce n'est qu'à la fin, une fois tout achevé, que l'on se rend compte du chemin parcouru et de l'aide précieuse des personnes qui ont aidé à le parcourir. Ainsi, ces quelques lignes sont pour toi mon compagnon de voyage. Rassure-toi, je ne compte pas passer brièvement sur ta bravoure, il est important de reconnaître la juste valeur de chaque personne. Ne t'effraie pas non plus ! Ces quelques lignes très lyriques vont tout de suite se terminer pour regagner un style bien plus conventionnel. Il s'agit juste d'une digression fantasque de son auteur qui se permet de révéler son appétence littéraire, jusqu'alors retenue. Enfin, lecteur, ne sois pas trop sévère car l'auteur de ces remerciements a tout fait pour qu'ils soient les plus justes.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les différents membres du jury qui ont volontiers accepté de juger ce travail mais qui ont également bien voulu consentir à m'attribuer le titre de Docteur : Annie Pradel, présidente du jury, Stéphanie Duchêne et Nadia Pellerin, rapporteuses/trices de ce travail, Michael Toplis et Simon Blancher, examinateurs. Je tiens ensuite à remercier AREVA à travers les personnes de Nolwenn Chouard et Victor Piovesan ainsi que EDF pour le co-financement de cette thèse.

Ce doctorat a été réalisé au CEA de Marcoule au sein du DE2D (anciennement DTCD), SEVT (anciennement SECM) et LDMC. Dans ce cadre, je remercie successivement messieurs dame Luc Paradis, Florance Bart, Bruno Lorrain et Olivier Pinet.

Je tiens maintenant à remercier très vivement les différents encadrants de cette thèse. Merci à Olivier Pinet, mon directeur de thèse à la fois chef du LDMC. Bien que ta responsabilité de chef de labo n'ait pas toujours facilité nos échanges (de préférence après 18h), tu as toujours su trouver le temps de te libérer et je t'en remercie. Un grand MERCI à François Faure pour avoir co-encadré cette thèse depuis le CRPG de Nancy. Travailler avec toi a été un véritable plaisir, merci pour nos échanges scientifiques toujours très intéressants et enrichissants (entre géologues on se comprend et je refuse le titre de Docteur en déchets !) ! Toi aussi, tu as toujours su trouver le temps de répondre à mes questions et d'être présent pour les discussions, et ce malgré la distance. Merci également de m'avoir accueilli dans cette rude ville de l'est qu'est Nancy. Enfin je veux remercier comme il se doit Elise Régnier qui a encadré au jour le jour ce travail. Merci pour ta disponibilité, ton temps, tes doutes, tes idées, tes questionnements etc. qui ont conduit ce travail durant ces 3 années. Merci aussi pour ta gentillesse et ton humanité que j'ai pu apprécier tout au long de cette expérience.

En parlant du CRPG, je tiens à remercier particulièrement Delphine Lequin et Laurent Tissandier qui m'ont chaleureusement accueillie quand j'étais en manips à Nancy. Merci pour leur sympathie, leur conseil et leur temps. Merci aussi aux différentes personnes du sous-sol

que j'ai pu côtoyer lors de mes différents passages mais dont les noms m'échappent au moment où j'écris ceci.

Je tiens également à remercier très sincèrement Emmanuelle Brackx pour les analyses qu'elle a effectuées pour moi à la microsonde électronique, Henri-Pierre Brau et Xavier Le Goff pour leur expertise en traitement d'images et MEB. Sans vous 3, je n'aurais eu de si beaux résultats et je serais encore à m'arracher les cheveux sur certaines problématiques ! Merci également pour votre gentillesse.

Concernant la grande famille du LDMC où j'ai passé plus de 3 ans en comptant mon stage de fin d'étude, les mots ne peuvent traduire toutes mes pensées. Je tiens à parler de famille car c'est comme ça que je vous ai considéré pendant ces années. Ce n'est pas évident de traverser la France et d'atterrir à un endroit où l'on ne connaît personne. Et l'accueil réservé pour chaque nouvel arrivant au sein du LDMC fait que l'on se sent tout de suite intégré(e) et ça fait du bien ! Je ne peux pas tous vous remercier individuellement, je doublerais le nombre de page de cette thèse (ne m'en voulez pas !) ! Mais merci à vous tous : Bruno P., Thierry B., Myriam C., Virginie L., Sylvain M., Charlène V., Virginie A., Jean-Christophe L., Jennifer R., Valérie D., Pascale D., Fabienne D., Isabelle H., Isabelle G., Damien P., Hélène N., Nicolas M., Lionel C., Julia A., Annabelle L., Théodore C., Muriel N., Sophie S., Sylvain V..

Je veux consacrer un paragraphe spécial à tous mes amis du 438 (ou pas du 438 d'ailleurs) avec qui j'ai vécu tout au long de ces 3 années. Je sais que ce bâtiment va disparaître mais j'espère que la bonne ambiance qui y règne va simplement se traduire ! Nos pauses café vont tellement me manquer (tout comme le trop chaud en été et le trop froid en hiver de ce merveilleux préfabriqué !...) ! Vous allez tous me manquer ou vous me manquez déjà ! Maxime, Marie, Thibault, Mathieu, Thomas, Anne, Hélène A., Elodie N., Pierrick, Hélène P., Dylan, Marine, Nicolas, Alexandra, Anne-Lise, Inès, Victoria, Gaëlle, Caroline, Cloé, Louis, Jean, Antoine, Boris, Elodie B., Axelle B.. Bien que j'aie peur d'en oublier, je tiens à avoir une pensée pour les stagiaires qui ont été de passage quand j'étais là : Magaye, Lucille, Antoine, Alexandre, Florian, Alexis, Laura, Charlotte, Norma, Ronan. Merci d'avoir apporté de la bonne ambiance parmi nous et je vous souhaite le meilleur pour la suite ! Je tiens à remercier aussi tout particulièrement Baptiste Variot qui a été mon stagiaire pendant 6 mois. Merci pour ton travail et bonne continuation à toi ! Un merci aussi à Axelle Issoire qui a élaboré pour moi quelques verres. Et à vous tous, je voulais vous dire bon courage ! Bon courage à ceux qui ont fini, qui cherchent du boulot, qui sont dans la dernière ligne droite, qui vont finir d'ici 1 an, qui sont en cours et à ceux qui ont tout juste commencé.

Les dernières lignes sont réservées à ma famille.

J'ai tout d'abord une pensée pour ma grand-mère Jeanne qui est partie peu avant que je commence ma thèse. Je sais qu'elle s'inquiétait pour moi d'avance, mais j'espère qu'elle serait maintenant rassurée.

Un immense MERCI à mes parents. Merci pour votre soutien, vos encouragements, votre écoute, votre patience, votre présence etc. Il n'est pas toujours facile d'exprimer tout ce que

l'on ressent à ses parents. Mais si je suis là aujourd'hui et si je suis ce que je suis, c'est grâce à vous et je suis fière d'être votre fille.

Mes derniers mots vont à celui que j'aime depuis plus de 6 ans maintenant et qui est devenu mon mari au cours de cette thèse. Je n'ai pas assez de mots pour te dire tout ce que je ressens. Merci d'avoir été présent durant cette thèse et des sacrifices que ça a pu impliquer. Je t'avais dit dès le début que je n'y arriverais pas sans toi et je peux t'affirmer aujourd'hui que si tu n'avais pas été là, je n'en serais pas là non plus. Merci à toi et pour tout. Néanmoins, sache que ma plus grande fierté, ce n'est pas ce travail, c'est de t'avoir comme mari ainsi que la belle perspective d'une vie bien remplie à 2 et plus je l'espère. And nothing else matters.

Table des matières

Introduction générale	3
Chapitre 1 : Les cristaux dans le verre nucléaire fondu et leur dissolution (étude bibliographique)	7
I. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue	7
I.1. Le cycle du combustible	7
I.2. La composition du déchet ultime.....	8
I.3. Le confinement des produits de fission et actinides mineurs : le verre	9
I.3.1. La structure amorphe du verre.....	9
I.3.2. Composition et propriétés du verre de confinement	10
I.3.3. Elaboration du verre nucléaire à l'échelle industrielle	11
II. Notions sur la cristallisation	11
II.1. La cristallisation dans les verres nucléaires.....	11
II.1.1. Les cristaux dans le verre nucléaire	11
II.1.2. Solubilité des éléments dans le verre nucléaire fondu	13
II.2. Théorie de germination-croissance des cristaux.....	14
II.2.1. La germination	15
II.2.2. La croissance cristalline	16
II.3. Le mûrissement d'Ostwald	16
III. Les mécanismes contrôlant la dissolution dans le verre fondu	18
III.1. Les réactions d'interface	19
III.2. La diffusion chimique	21
III.3. La convection naturelle.....	22
IV. Modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le verre fondu en régime isotherme	24
IV.1. Suivi de la dissolution des cristaux à travers leur diminution de taille.....	24
IV.2. Le modèle Hixson-Crowell.....	27
IV.2.1. Théorie générale du modèle d'Hixson-Crowell	27
IV.2.2. Adaptation du modèle d'Hixson-Crowell à la dissolution de particules dans les verres nucléaires	28
IV.3. La théorie JMAK appliquée à la dissolution.....	29
IV.3.1. Théorie générale en mode isotherme.....	29
IV.3.2. Application du modèle JMAK à la dissolution	31

V.	Les paramètres impactant la dissolution des cristaux dans le verre fondu.....	32
V.1.	Les paramètres extérieurs	32
V.1.1.	La température.....	32
V.1.2.	L'agitation	34
V.2.	Influence des paramètres liés à la matrice vitreuse	35
V.2.1.	Influence de la différence de composition chimique entre le verre fondu et les cristaux	35
V.2.2.	Rôle de la viscosité sur la dissolution	35
V.2.3.	Importance de la teneur en silice dans le verre	36
V.3.	Influence des paramètres liés aux cristaux	38
V.3.1.	Effet de la proportion de cristaux sur leur dissolution	39
V.3.2.	Effet de la morphologie des cristaux.....	40
VI.	Conclusions de l'étude bibliographique	41
	Références	43
	Chapitre 2 : Systèmes verre/cristaux étudiés	51
I.	Introduction	51
II.	La phase cristalline étudiée : la phase apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (TR = terres rares)	51
II.1.	Généralités sur les apatites	51
II.2.	Tendance à la cristallisation de la phase apatite selon la composition du verre.....	53
II.3.	Tendance à la cristallisation de la phase apatite selon la terre rare	54
III.	Caractéristiques des verres étudiés.....	55
III.1.	Le verre S : le verre de référence	55
III.1.1.	Caractéristiques générales du verre S	55
III.1.2.	Caractéristiques de la cristallisation dans le verre S.....	56
III.1.3.	Le verre S cristallisé ou verre S-Cr	57
III.2.	Le verre C	61
III.2.1.	Caractéristiques générales du verre C	61
III.2.2.	Caractéristiques de la cristallisation au sein du verre C	61
III.2.3.	Le verre C cristallisé ou verre C-Cr.....	63
III.3.	Le verre Nd	66
III.3.1.	Caractéristiques générales du verre Nd	66
III.3.2.	Caractéristiques de la cristallisation dans le verre Nd	67
III.3.3.	Le verre Nd cristallisé ou verre Nd-Cr	69
IV.	Détermination de la température de liquidus des apatites dans les verres	71

IV.1.	Définition et techniques de détermination	71
IV.1.1.	Température de liquidus et dissolution.....	71
IV.1.2.	Techniques de détermination expérimentale de T_{liq} dans les verres fondus...	72
IV.2.	Détermination des températures de liquidus des cristaux dans les systèmes étudiés	74
IV.2.1.	Criblage de la température de liquidus en système ouvert	74
IV.2.2.	Application de la méthode dite de la Température Uniforme (UT)	75
IV.2.3.	Application de la méthode dite de l'extrapolation de la fraction cristalline (CF)	77
IV.3.	Conclusions sur la détermination des températures de liquidus des phases cristallines dans les verres étudiés.....	79
V.	Conclusions du chapitre	80
	Références	82
Chapitre 3 : Caractérisation expérimentale de la dissolution des cristaux dans les systèmes étudiés		87
I.	Introduction	87
II.	Outils expérimentaux pour l'étude de la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté	87
II.1.	Traitements thermiques de dissolution des cristaux	87
II.1.1.	Evaluation des techniques de caractérisation in-situ.....	87
II.1.2.	Protocole pour les expériences de dissolution.....	88
II.2.	Les techniques de caractérisation	89
II.2.1.	Le microscope optique en lumière transmise et réfléchié	89
II.2.2.	Le microscope électronique à balayage.....	90
II.2.3.	La microsonde électronique	90
II.2.4.	La microtomographie X synchrotron	92
II.2.5.	Le traitement d'images : principe général.....	93
III.	Définition d'une méthodologie optimisée pour l'acquisition des données de cinétiques de dissolution.....	94
III.1.	Comparaison du MEB et de la microtomographie X synchrotron couplés à l'analyse d'images.....	95
III.1.1.	Le MEB associé à l'analyse d'images	95
III.1.2.	Microtomographie X synchrotron associée à l'analyse d'images	96
III.1.3.	Comparaison des deux techniques et conclusions	100
III.2.	Méthodologie de référence pour l'acquisition et le traitement des images MEB	102

III.2.1.	Méthodologie pour l'acquisition des images au MEB	102
III.2.2.	Méthodologie pour le traitement de la mosaïque d'images.....	103
III.2.3.	Estimation des incertitudes associées au traitement d'images	107
IV.	A travers quel paramètre la dissolution des cristaux peut-elle être suivie au cours du temps ?.....	110
IV.1.	Evolution de la taille des cristaux au cours du temps	110
IV.2.	Evolution de la composition chimique du liquide environnant	112
IV.3.	Evolution de la fraction cristalline	114
V.	Conclusions du chapitre : une méthodologie de référence.....	115
	Références	117
Chapitre 4 : Modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté		121
I.	Introduction	121
II.	Application et validation du modèle JMAK pour la dissolution des apatites dans le verre S-Cr pour $T > T_{liq}$	121
II.1.	Résumé de l'article intitulé "Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt".....	121
II.2.	Article : "Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt"	123
III.	Application du modèle JMAK à la dissolution des apatites dans le verre S-Cr pour $T < T_{liq}$	137
III.1.	Résumé de l'article intitulé « Application of the JMAK model for crystals dissolution kinetics in a borosilicate melt »	137
III.2.	Article « Application of the JMAK model for crystals dissolution kinetics in a borosilicate melt »	138
IV.	Discussions complémentaires	154
IV.1.	Discussion à propos des coefficients de diffusion	154
IV.2.	Corrélation entre les coefficients de diffusion D et les constantes de dissolution k	156
V.	Conclusions du chapitre	159
	Références	160
Chapitre 5 : Extension de la modélisation de la dissolution des cristaux à des systèmes complexes		163
I.	Introduction	163
II.	Généralisation du modèle à un système complexe en terme de composition	163
II.1.	La phase apatite dans le verre C-Cr	163

II.1.1.	Evolution de la fraction cristalline au cours du temps et modélisation par le modèle JMAK	163
II.1.2.	Interprétation des résultats et discussion	165
II.2.	La phase powellite dans le verre C-Cr.....	169
II.2.1.	Evolution de la fraction cristalline au cours du temps et application du modèle JMAK	169
II.2.2.	Analyses des résultats et discussion	170
II.3.	Conclusions et perspectives de cette étude.....	172
III.	Etude de l'application du modèle JMAK en régime dynamique – cas particulier du verre Nd-Cr	173
III.1.	Sédimentation des cristaux dans le verre Nd-Cr.....	173
III.2.	Evolution des fractions cristallines au cours de la dissolution.....	177
III.3.	Modélisation de la dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr	177
III.3.1.	Cas sans paramètre d'empiètement « c » - JMAK classique.....	178
III.3.2.	Cas avec paramètre d'empiètement « c » - JMAK modifié.....	179
III.4.	Discussion sur la modélisation des cinétiques de dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr	180
III.4.1.	Applicabilité des modèles JMAK à toute la charge expérimentale.....	180
III.4.2.	Modèle JMAK classique appliqué à la zone concentrée en cristaux.....	181
III.4.3.	Le système Nd-Cr : une dissolution complexe en deux phases.....	183
III.5.	Conclusions et perspectives de cette étude	185
IV.	Conclusions générales du chapitre	186
	Références	188
	Conclusions et perspectives générales	193
	Conclusions	193
	Perspectives	196
	Annexe 1 : Classification des magmas en géologie selon la teneur en alcalins et en silice. .	201
	Annexe 2 : Compléments pour la caractérisation des systèmes étudiés	202
	Annexe 3 : Protocole pour l'étude de la cristallisation dans le verre Nd.....	206
	Annexe 4 : Impact de la composition du verre initial sur la T_{liq} des apatites.	207
	Annexe 5 : Compléments sur le traitement des données issues de la microtomographie X synchrotron.....	215
	Annexe 6 : Compléments sur l'acquisition et le traitement des données par MEB couplé à l'analyse d'images.....	217

Introduction générale

Introduction générale

En France, la principale source d'électricité (72,3 % en 2016) provient du vaste parc nucléaire : 19 centrales en activité soit au total 58 réacteurs. Comme pour toute forme de production d'énergie à l'heure actuelle, l'énergie nucléaire engendre différents types de déchets. Ces derniers ont la particularité d'être radioactifs avec des niveaux d'activité plus ou moins élevés et des périodes de demi-vie plus ou moins longues. Les déchets de type Haute Activité à Vie Longue (HAVL) sont ceux qui présentent une très forte activité ($> 10^9$ Bq/g) avec des radionucléides dont les périodes de demi-vie sont supérieures à 31 ans et peuvent aller jusqu'à plusieurs millions d'années (2 millions pour ^{237}Np).

Ces déchets HAVL doivent être stockés loin de toute interaction avec la biodiversité pour la durée la plus longue possible. Pour cela, la France a fait le choix du confinement dans une structure vitreuse borosilicatée. Le verre élaboré, appelé verre R7T7, est coulé dans des conteneurs en acier inoxydable. Par la suite, il est envisagé que ces conteneurs soient stockés au sein de compartiments ventilés dans la couche d'argiles du Callovo-Oxfordien (datée de 160 millions d'années) située à environ 500 m de profondeur à Bure (Meuse), dans le but de les isoler au maximum et pour plusieurs milliers d'années de la faune et de la flore terrestre.

L'élaboration de ce verre nucléaire est actuellement réalisée à l'échelle industrielle à La Hague (Manche). Le procédé de vitrification consiste à mélanger les déchets HAVL avec les précurseurs du verre nucléaire (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , etc.) dans un four chauffé à plus de 1050°C . Bien que le verre coulé dans le conteneur soit homogène, des cristaux incorporant les radionucléides sont susceptibles de se former au cours de son élaboration. Les conditions d'apparition et de croissance de ces cristaux ainsi que les mécanismes associés ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Des connaissances ont donc été capitalisées sur des verres borosilicatés, sur des thématiques telles que :

- la stabilité thermique des verres,
- la limite de solubilité de certains éléments d'intérêt pour le confinement des déchets nucléaires (en particulier les terres rares),
- la compétition entre la croissance de certains cristaux,
- la cristallisation sous gradient thermique.

Cependant, il manque à ce jour des données sur la dissolution des cristaux en particulier pour les températures supérieures à la température de liquidus (T_{liq}), définie comme la température au-dessus de laquelle les cristaux n'existent plus à l'équilibre thermodynamique. Les quelques études traitant de la dissolution se sont attachées à vérifier la présence ou non de cristaux à la suite de traitements thermiques isothermes de 24 h. Or, les paramètres cinétiques, jusqu'ici peu étudiés, doivent être pris en compte. En effet, pour des temps relativement courts et/ou des systèmes n'ayant pas encore atteint l'équilibre prévu par la thermodynamique, des cristaux peuvent exister au-dessus de leur T_{liq} .

L'objectif de cette thèse est donc d'acquérir des connaissances sur les mécanismes et cinétiques de dissolution des cristaux se formant de manière transitoire dans le verre nucléaire

fondus (ou liquides borosilicatés). Par ailleurs, il est utile de connaître les conditions de leur dissolution en fonction de différents paramètres physico-chimiques. Il s'agit donc de :

- caractériser expérimentalement la dissolution des cristaux dans le verre borosilicaté d'intérêt pour le confinement des déchets nucléaires pour des $\Delta T = T - T_{liq}$ différents ;
- déterminer les mécanismes de dissolution ;
- modéliser les cinétiques de dissolution et obtenir des temps caractéristiques de dissolution dans des systèmes d'intérêt ;
- discuter de l'impact des paramètres physico-chimiques comme la composition et la viscosité du borosilicate, ou encore la proportion de cristaux présents dans le verre sur la dissolution de ces cristaux dans le silicate fondu.

In fine, l'objectif est d'établir une (des) loi(s) générale(s) de dissolution et de discuter de l'impact des paramètres physico-chimiques sur cette (ces) loi(s).

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres. Après avoir présenté succinctement la vitrification des déchets nucléaires et rappelé des notions sur la cristallisation dans les liquides silicatés, le premier chapitre se consacre à présenter une étude bibliographique sur les mécanismes, la modélisation et les paramètres intervenant dans la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés. Le second chapitre s'attache à exposer les systèmes verre/cristaux étudiés. Ainsi, ce travail privilégie l'étude de la dissolution d'une phase cristalline en particulier, le silicate de terre rare de structure apatite type $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (TR = terres rares). Cette phase cristalline est d'intérêt puisqu'elle concentre des espèces radioactives dont les teneurs peuvent être élevées dans les verres nucléaires. Trois compositions de verre différentes sont considérées : une simplifiée, une complexe et la dernière riche en Nd. Le troisième chapitre se consacre quant à lui à décrire la caractérisation expérimentale de la dissolution à travers la présentation des techniques employées, la définition d'une méthodologie optimisée d'acquisition des données expérimentales et le choix du paramètre caractéristique de la cinétique de dissolution à suivre au cours du temps. Le choix de ce paramètre détermine le modèle à employer. Ainsi, le chapitre 4 présente la modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté simplifié. Le modèle considéré permet d'accéder aux mécanismes et temps caractéristiques de dissolution. Enfin, le cinquième et dernier chapitre vise à généraliser le modèle à d'autres systèmes plus complexes en termes de composition et de viscosité. Le manuscrit se conclut sur la portée générale des différents résultats acquis sur les mécanismes et les cinétiques de dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés d'intérêt pour le nucléaire et présente également des perspectives d'études.

Chapitre 1 : Les cristaux dans le verre nucléaire fondu et leur dissolution (étude bibliographique)

Chapitre 1 : Les cristaux dans le verre nucléaire fondu et leur dissolution (étude bibliographique)

I. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue

I.1. Le cycle du combustible

En France, l'énergie nucléaire constitue plus de 70% de l'énergie électrique totale produite (EDF, 2015). Cette énergie est obtenue par fission nucléaire des atomes d'uranium contenus dans le combustible UOx (Uranium Oxyde) enrichi en ^{235}U entre 3% et 5%. Ce combustible dans le cas des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) se présente sous la forme de pastilles frittées d'environ 1 cm de diamètre pour une longueur supérieure à 1 cm. Ces pastilles sont empilées dans une gaine métallique appelée « crayon » et atteignent une hauteur de 4 m pour un diamètre d'environ 1 cm. Ces crayons sont eux-mêmes réunis par 264 en « assemblages » afin d'être introduits dans le cœur du réacteur pour une durée moyenne de 3 à 4 ans.

Après ce séjour en réacteur, le combustible est composé à 95% d'uranium (^{238}U et ^{235}U confondus), 3,4% de produits de fission, 0,9% de plutonium et moins de 0,1% d'actinides mineurs (AREVA, 2015). Deux possibilités existent concernant le devenir de ce combustible usé :

- Le combustible est considéré dans sa totalité comme déchet ultime et il va alors être stocké directement. C'est le choix adopté par plusieurs pays dans le monde tels que la Suède.
- Le combustible est traité afin de récupérer les matières valorisables, à savoir l'uranium et le plutonium. Les déchets ultimes composés des produits de fission et actinides mineurs dont la composition est présentée partie §I.2, sont confinés en vue de leur stockage. La France et le Royaume-Uni ont développé cette option et ont implanté des usines de traitement et de conditionnement des déchets sur les sites de La Hague (France) et de Sheffield (Royaume-Unis) dans lesquels ils retraitent leurs propres combustibles mais également ceux de clients étrangers. Cette option présente l'avantage de réduire significativement le volume de déchet, ainsi que sa radiotoxicité (Rostaing et al., 2008).

En France, le retraitement du combustible s'effectue, après cisaillement des crayons, grâce au procédé PUREX (Vaudano, 2008). Celui-ci consiste à dissoudre dans de l'acide nitrique concentré (3 N) le combustible. Les matières valorisables sont récupérées par extraction liquide-liquide et vont ensuite repartir dans le cycle du nucléaire. Les produits de fission et actinides mineurs vont eux subir différents traitements en vue de leur stockage final en couche géologique profonde. L'ensemble du cycle du combustible nucléaire tel que mis en œuvre en France est présenté sur la Figure 1 ci-dessous.

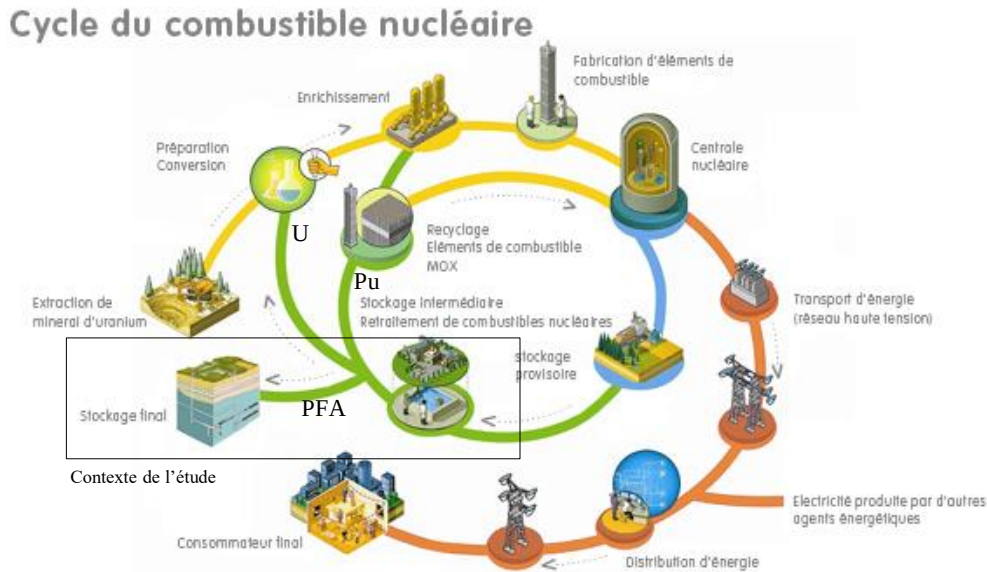


Figure 1. Le cycle du combustible nucléaire en France, tiré de EDF (2015).

I.2. La composition du déchet ultime

A l'issue du procédé d'extraction des matières valorisables, une solution d'acide nitrique (1 à 2 N) contenant les déchets ultimes est récupérée. Elle se compose des Produits de Fission, d'Actinides mineurs (d'où l'abréviation généralement rencontrée de « solutions de PFA » pour évoquer la solution de déchets ultimes) et d'éléments chimiques additionnels :

- Les produits de fission correspondent aux éléments (radioactifs ou non) générés soit directement par la réaction de fission nucléaire des atomes ^{235}U ou ^{239}Pu , soit indirectement par les désintégrations des différents éléments générés par la fission de ^{235}U ou ^{239}Pu . Ces éléments regroupent une grande variété d'éléments chimiques tels que des alcalins (Rb, Cs) ou alcalino-terreux (Sr, Ba), des chalcogènes (Se, Te), des éléments de transition (Mo, Zr, etc.), des terres rares (La, Ce, Nd, Pr, etc.) et des métaux nobles (Ru, Pd, Rh).
- Les actinides mineurs (Np, Am, Cm), présents en faible quantité, ont été obtenus par captures neutroniques successives à partir des atomes ^{238}U et ^{235}U . De très faibles quantités d'U et Pu non extraits lors du procédé PUREX peuvent également être présentes.
- Les éléments chimiques additionnels sont généralement des éléments stables provenant de la corrosion des installations métalliques (Fe, Ni, Cr), du rinçage des installations (Na), de la dégradation du solvant (P) et de matériaux de gainage (Zr, Al, Mg, etc.).

Ainsi, ces déchets ultimes présentent la particularité de se composer d'un grand nombre d'éléments chimiques (une trentaine) mais également de concentrer l'essentiel de la radiotoxicité (Boën, 2008) qu'il convient de confiner.

I.3. Le confinement des produits de fission et actinides mineurs : le verre

La France a fait le choix de confiner la solution de PFA dans une structure vitreuse borosilicatée : le verre R7T7. Ce choix s'explique par plusieurs raisons. Tout d'abord, le verre présente une structure amorphe permettant l'incorporation d'une grande variété d'éléments chimiques. Par ailleurs, le verre borosilicaté choisi présente de bonnes propriétés de comportement à long terme d'un point de vue de sa durabilité chimique, de sa stabilité thermique et de sa tenue à l'auto-irradiation (cf. Gin et al. (2008) et Peugeot et al. (2006) pour plus de détails).

I.3.1. La structure amorphe du verre

Le verre présente une structure désordonnée à longue distance alors que sa structure à courte distance est ordonnée. De ce fait, le verre peut être qualifié de liquide figé ou de solide désordonné (Scholze, 1980). Cette propriété offre ainsi une souplesse d'incorporation des éléments chimiques, allant, dans le cas des verres nucléaires, du lithium ($Z=3$) au californium ($Z=98$). Elle permet ainsi d'assurer un confinement des radionucléides via des liaisons à l'échelle atomique. Il ne s'agit donc pas d'un simple enrobage.

Le verre est caractérisé par deux températures : la température de transition vitreuse, notée T_g , et la température de fusion, notée T_f . Ces températures peuvent se définir par des considérations de variations de volume molaire V_M ou d'enthalpie H du verre (Figure 2). Lors du refroidissement d'un liquide initialement dans un état stable, son volume molaire diminue progressivement. A la température T_f , le liquide doit cristalliser pour être dans un état stable. Dans ce cas, on observe une brusque chute du volume molaire. Cependant, pour certaines compositions et selon la cinétique de refroidissement, le liquide ne cristallise pas et se retrouve dans un état dit métastable à une température inférieure à T_f . On parle alors de liquide surfondu. En continuant son refroidissement, ce liquide va traverser le domaine dit de transition vitreuse, se figeant progressivement pour former le verre, solide amorphe. T_g est alors définie par l'intersection des courbes extrapolées du liquide et du verre (Phalippou, 2012).

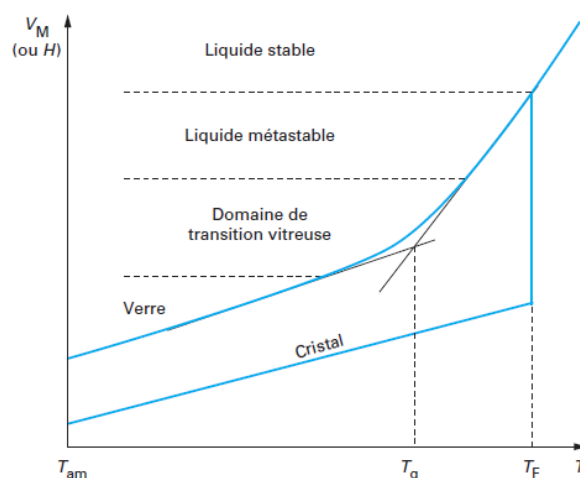


Figure 2. Variation du volume molaire du verre et du cristal en fonction de la température, extrait de Phalippou (2012).

Lorsque le liquide est dans le domaine métastable, il va avoir tendance à se rapprocher de son état d'équilibre (solide cristallin), c'est pourquoi des cristallisations sont susceptibles d'apparaître. Cette cristallisation peut être congruente (même composition que la fonte verrière) ou non-congruente (composition différente de la fonte verrière). Les mécanismes de cristallisation dans les verres sont associés à des phénomènes de germination – croissance et de mûrissement textural qui seront présentés dans les paragraphes II.2 et II.3.

I.3.2. Composition et propriétés du verre de confinement

En France, le verre de référence pour le confinement des déchets ultimes ou verre R7T7 est un alumino-borosilicate de sodium où le taux de PFA incorporé varie de 4,2 % à 18,5 % massique (Advocat et al., 2008). Le verre R7T7 répond à un cahier des charges visant à 1- permettre son élaboration dans un procédé nucléarisable, 2- garantir un bon comportement à long terme, 3- minimiser le volume de déchet via un taux d'incorporation en PFA élevé. Les caractéristiques suivies vis-à-vis de l'élaboration du verre et de son comportement à long terme sont présentées ci-dessous.

Principales caractéristiques du bain de verre lors de son élaboration :

- Température d'élaboration : celle-ci est d'abord dictée par la résistance maximale des matériaux constituant le pot d'élaboration du verre. Selon la technologie utilisée (voir § I.3.3) la température d'élaboration varie entre 1080°C et 1200°C. La composition du verre est adaptée afin que sa viscosité soit située dans la gamme 20 – 150 dPa.s à la température d'élaboration.
- Homogénéité du bain de verre. Le bain de verre ainsi que sa composition sont homogènes. Dans le domaine de composition du verre R7T7, ce point garantit un excellent comportement à long terme du verre élaboré.

Principales caractéristiques de comportement à long terme du verre nucléaire :

- Stabilité thermique et faible tendance à la cristallisation. A l'issue de son refroidissement, le verre R7T7 se présente comme une matrice homogène¹ au sein de laquelle une très faible quantité de cristaux est susceptible de se former. Les phénomènes de cristallisation/dissolution de ces phases cristallines observées seront développés dans la suite. Par ailleurs, une température de transition vitreuse élevée, typiquement 515°C pour le verre R7T7, favorise la stabilité thermique de la matrice lors de son stockage.
- Durabilité chimique : le verre R7T7 présente une très bonne résistance à l'altération par l'eau, avec la formation d'une couche de gel protecteur en surface, limitant l'accès à l'eau au verre (Gin et al., 2008).
- Tenue à l'auto-irradiation : excellente tenue du verre R7T7, avec une faible modification de ses propriétés sous l'effet des rayonnements (Peuget et al., 2006).

¹ Hors considération des platinoïdes qui sont des éléments insolubles.

I.3.3. Elaboration du verre nucléaire à l'échelle industrielle

Le procédé de vitrification (Figure 3) est implanté, en France, à l'usine de retraitement de La Hague (Boën, 2008). La première étape du procédé de vitrification consiste à transformer les éléments contenus dans la solution de PFA en oxydes. Cette étape, appelée calcination, s'effectue par le passage de la solution dans un four tubulaire en rotation chauffé entre 100°C et 400°C. Le calcinat obtenu est alors mélangé à de la fritte de verre soit dans un pot métallique chauffé par induction (procédé du pot chaud) soit dans un creuset refroidi par eau dans lequel le verre est chauffé par induction directe (procédé du creuset froid). Dans le premier cas, la température d'élaboration ne doit pas dépasser 1100°C afin de limiter la corrosion du pot. Dans le deuxième cas, le refroidissement en continu des parois du creuset conduit à la formation d'une couche de verre solide, nommée auto-creuset, qui protège le creuset de la corrosion par le bain de verre. De ce fait, la température d'élaboration peut monter au-delà 1200°C. Le verre fondu est ensuite coulé en deux fois dans un conteneur d'une contenance de 400 kg en acier inoxydable. Par la suite, ces colis sont dans un premier temps entreposés dans un espace ventilé pendant une centaine d'années dans la perspective d'être, à terme, stockés en couche géologique profonde.

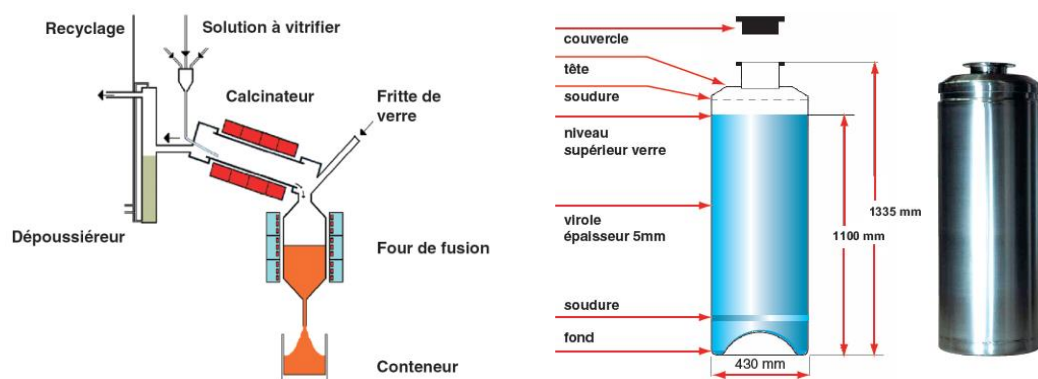


Figure 3. Schéma simplifié du procédé de vitrification des déchets ultimes (à gauche) et schéma technique et photographie d'un conteneur (à droite), tirés de Boën (2008).

II. Notions sur la cristallisation

A différentes étapes du processus de vitrification, des cristaux sont susceptibles de se former. Or, la formulation et les procédés d'élaboration des verres de confinement des déchets nucléaires doivent permettre de maîtriser les phénomènes de cristallisation et de dissolution afin de répondre à l'objectif fixé : un verre fondu homogène. L'objet de cette partie est de présenter les différentes phases cristallines susceptibles de se former lors de la vitrification et d'expliquer les conditions de leur formation.

II.1. La cristallisation dans les verres nucléaires

II.1.1. Les cristaux dans le verre nucléaire

La cristallisation dans les verres nucléaires a fait l'objet de nombreuses études sur des verres simulés, à la fois dans le but de déterminer l'influence des variations de composition du verre

sur la cristallisation (Bardez, 2004; Fox et al., 2008; Hirma and Kruger, 2009; Izak et al., 2001; Quintas, 2007; Rose et al., 2011), l'influence de la température (Chouard, 2011; Delattre, 2014; Orlhac, 1999; Turcotte et al., 1980), ou d'un gradient thermique (Delattre, 2014; Delattre et al., 2013). En parallèle, la microstructure des verres radioactifs prélevés sur les chaînes de vitrification de la Hague a également été étudiée (Fillet et al., 1997).

En dehors des platinoïdes qui sont des éléments insolubles, les phases cristallines répertoriées dans ces études sont (Figure 4) :

- des cristaux enrichis en molybdène tels que la powellite (CaMoO_4),
- des silicates de terres rares de structure apatite (type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$),
- des oxydes mixtes de cérium et zirconium (Ce/ZrO_2),
- des zincochromites (ZnCr_2O_4).

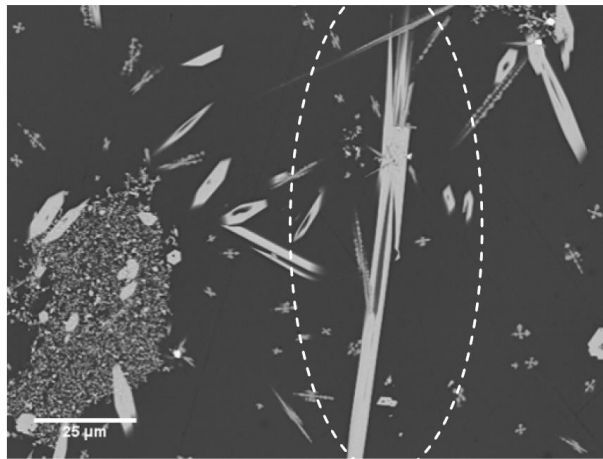


Figure 4. Image MEB en électrons rétrodiffusés des cristaux de dévitrification (expérience menée à l'échelle du laboratoire sur un verre complexe afin de volontairement faire croître les cristaux). On peut voir un amas de platinoïdes à gauche de l'image, en gris sombre et sous la forme de « croix de Malte », la powellite, en gris clair les silicates de terres rares dont un cristal est entouré et en haut à droite, en gris très clair, des oxydes de cérium - extrait de Delattre (2014).

La gamme de températures dans laquelle certaines cristallisations sont détectées est 630°C – 1200°C (Delattre, 2014; Orlhac, 1999). Dans le procédé industriel, les conditions de fabrication sont de telles sortes que ces phases ne sont pas présentes dans le verre fondu final. En effet, les conditions de températures, le temps de séjour, la limitation des taux de déchets à incorporer dans le verre et l'agitation du bain de verre permettent de solubiliser l'ensemble des espèces et assurent son homogénéité avant la coulée en conteneur du verre. Toutefois, dans le cas où une couche de verre serait exposée à des températures comprises entre 630°C et 1200°C pendant plusieurs semaines, comme cela peut être observé dans le cas de l'auto-creuset du procédé du creuset froid, des silicates de terres rares et les molybdates de calcium sont cependant susceptibles de cristalliser sur une épaisseur de quelques millimètres (Figure 5) (Delattre, 2014).

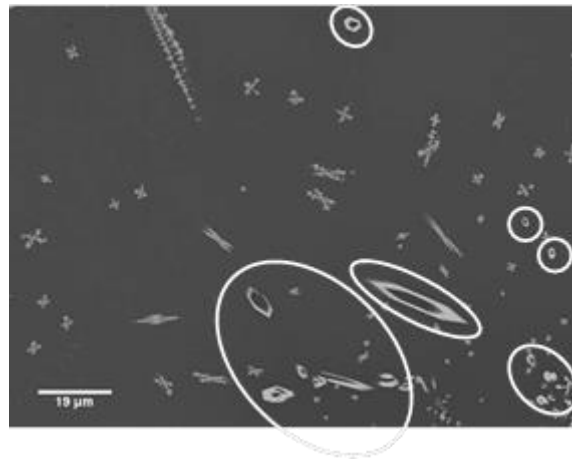


Figure 5. Cristaux typiques d'un auto-crochet de verre R7T7, les cristaux entourés correspondent aux cristaux de silicates de terres rares tandis que les autres cristaux présents correspondent à des cristaux de powellite (Delattre, 2014).

II.1.2. Solubilité des éléments dans le verre nucléaire fondu

La notion de limite de solubilité, appelée également concentration à saturation, est essentielle dans un contexte où le but est d'obtenir un verre fondu homogène. Il est possible de définir deux types de limites de solubilité : la solubilité théorique et la solubilité opérationnelle. La première correspond à la définition *stricto sensu* c'est-à-dire à la plus forte concentration d'une espèce avant cristallisation ou séparation de phase au sein d'une composition verrière définie pour une température donnée. La seconde définition est associée au côté pratique d'un procédé industriel. Dans le cas du confinement des PFA, la limite de solubilité opérationnelle est définie comme la concentration maximale en espèce chimique avant cristallisation ou séparation de phase à un refroidissement lent au cœur du conteneur estimé à 1°C/min. Cette définition opérationnelle permet d'assurer l'homogénéité du verre au sein du conteneur et donc son comportement à long terme.

Actuellement, les compositions verrières et les taux de PFA incorporés ont été choisis de manière à se situer en dessous de ces limites de solubilité opérationnelles et ainsi éviter la cristallisation lors de l'élaboration du verre ainsi qu'en conteneur. Cependant, au cours de la réactivité entre la fritte de verre et le calcinat, certains éléments peuvent, de manière locale et transitoire, dépasser leur limite de solubilité théorique, et conduire ainsi à la précipitation de cristaux. C'est en particulier le cas des terres rares, du cérium et du zirconium, qui peuvent ponctuellement précipiter sous formes de silicates de terres rares et d'oxydes mixtes de cérium et zirconium, respectivement (Figure 6). Cependant, une fois le système fritte-calcinat homogénéisé, ces cristaux deviennent instables et vont alors se dissoudre. A ce jour, le temps et la température nécessaires à la dissolution de ces cristaux méritent d'être mieux définis.

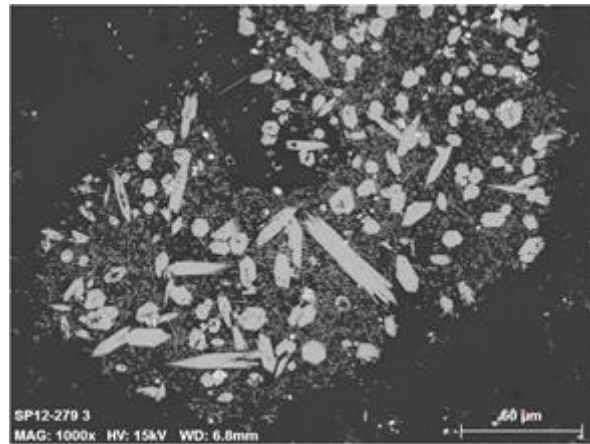


Figure 6. Cristaux de silicates de terres rares obtenus dans le cadre de tests de réactivité fritte-calcinat effectués à l'échelle du laboratoire où le processus a été volontairement figé pour montrer les cristaux susceptibles de se former. Les cristaux en blanc correspondent aux silicates de terres rares et les « grains gris » au milieu de ces cristaux sont des cristaux de Ce/ZrO₂ (images MEB obtenus dans le cadre d'études interne au CEA).

II.2. Théorie de germination-croissance des cristaux

La formation des cristaux dans un verre s'effectue en deux étapes. Une première étape correspond à la formation d'un germe stable, également appelé nucléus : c'est la germination ou nucléation. La seconde étape consiste à faire croître ce germe par addition d'atomes à partir du milieu environnant : c'est la croissance cristalline (Delattre, 2014; Neuville et al., 2013; Orlhac, 1999; Phalippou; Zarzycki, 1982).

L'une et l'autre de ces étapes sont indissociables afin d'obtenir un cristal. En effet, pour chacun des phénomènes, une gamme de températures correspondant à la vitesse de nucléation ou de croissance est à associer (Figure 7). Ainsi, lors du refroidissement du liquide, dans les cas où ces courbes de vitesse sont totalement dissociées, le verre va d'abord passer par le domaine de croissance cristalline alors que les germes n'ont pas été formés, il n'y aura pas de cristallisation possible. Et ensuite, lorsque le verre entrera dans le domaine de germination, des germes pourront se former mais ils ne seront pas suivis par la croissance : aucun cristal ne sera formé. Dans le cas seulement où il existe une superposition des courbes de nucléation/croissance, des cristaux pourront se former lors du refroidissement (Phalippou, 2012).

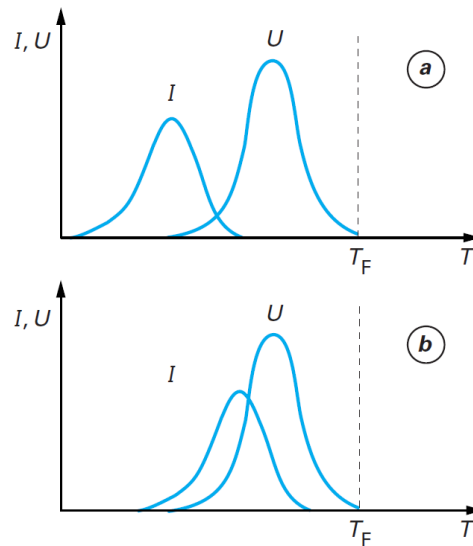


Figure 7. Deux cas de configurations possibles des courbes de germination (I) et de croissance (U), a) les courbes sont distinctes, b) les courbes se chevauchent sur une certaine gamme de température, tirée de Phalippou (2012).

II.2.1. La germination

Deux types de germination sont généralement considérés et constituent la théorie classique de la nucléation ou CNT (Classical Nucleation Theory) :

- La germination homogène : elle se produit de manière aléatoire dans le système. La condition nécessaire à cela est que tout élément de volume doit être structuralement, chimiquement et énergétiquement identique à tout autre élément de volume (Zarzycki, 1982). Cette germination se base sur l'enthalpie libre. La transformation du liquide en cristal s'accompagne d'une variation volumique négative de l'enthalpie libre (de l'énergie est alors relarguée dans le verre). Cependant, la formation d'un germe nécessite la création d'une interface, ce qui va consommer de l'énergie, correspondant à une variation surfacique positive de l'enthalpie. De ce fait, la création d'un germe résulte de la compétition entre ces énergies volumique et surfacique : si le volume n'est pas suffisamment grand par rapport à la surface, le germe consommera de l'énergie et ne sera pas stable. Ainsi pour être stable, un germe doit atteindre une taille critique correspondant à un certain rapport surface sur volume.
- La germination hétérogène : cette germination se produit à partir d'impuretés ou d'imperfections telles que des bulles, des surfaces de contact (verre-air, verre-creuset) etc. Ces imperfections ont pour conséquence d'abaisser l'énergie nécessaire afin d'obtenir un germe. Cette germination fait intervenir alors les énergies d'interface et les angles de contact entre les différents constituants de l'interface.

II.2.2. La croissance cristalline

Une fois le germe formé, si la température à laquelle se trouve le système le permet, la croissance cristalline commence. Trois mécanismes peuvent contrôler la croissance des cristaux (Kirkpatrick, 1975) :

- La croissance contrôlée par l'interface : cette croissance correspond à un réarrangement atomique au voisinage du cristal des éléments du milieu. L'expression de la vitesse de croissance fait alors intervenir la fraction de sites disponibles à l'interface pour permettre l'attachement des atomes et l'énergie nécessaire à apporter à l'élément du milieu fondu afin qu'il puisse se fixer au cristal. Cette dernière correspond à la barrière cinétique de cristallisation (Delattre, 2014; Kirkpatrick, 1975). Concrètement, il apparaît selon Kirkpatrick (1975) que la représentation de la taille du cristal en fonction du temps correspond à des droites.
- La croissance contrôlée par la diffusion : dans ce cas, la croissance dépend de la diffusion des éléments nécessaires à la croissance du cristal, du verre environnant vers le cristal. La taille de croissance des cristaux dépend alors de la racine carrée du temps.
- La dissipation de chaleur latente (ou transport de chaleur) : l'énergie accumulée par le cristal et qui doit être dissipée permet la croissance cristalline. Ce type de croissance répond aux lois de la diffusion thermique (Hopper and Uhlmann, 1973). Cette dissipation d'énergie se fait préférentiellement au sommet des cristaux, conduisant à des morphologies cristallines type dendrite ou sphérolite (Neuville et al., 2013).

Ces mécanismes sont présentés en détails dans la partie III traitant des mécanismes de dissolution des cristaux dans le verre fondu.

II.3. Le mûrissement d'Ostwald

Une fois le cristal formé et crû, un autre phénomène se met en place : le mûrissement textural (Ostwald's ripening). Le phénomène défini par W. Ostwald (Ostwald, 1901) se produit à l'équilibre chimique et correspond à la minimisation de l'énergie de surface totale du système à travers la disparition des cristaux les plus petits au profit de quelques-uns qui deviennent plus grands (Figure 8). En effet, alors que la formation des petits cristaux est cinétiquement favorisée du fait d'un parcours moindre des espèces, les plus grands cristaux, ayant un rapport surface/volume plus faible, conduisent à un état d'énergie plus bas et sont donc plus stables thermodynamiquement. Ainsi, pour des durées prolongées de traitement thermique, la conséquence de ce phénomène est l'augmentation de la taille moyenne des cristaux alors que le nombre de cristaux par unité de volume diminue (Cabane et al., 2001; Cabane et al., 2005; Neuville et al., 2013).

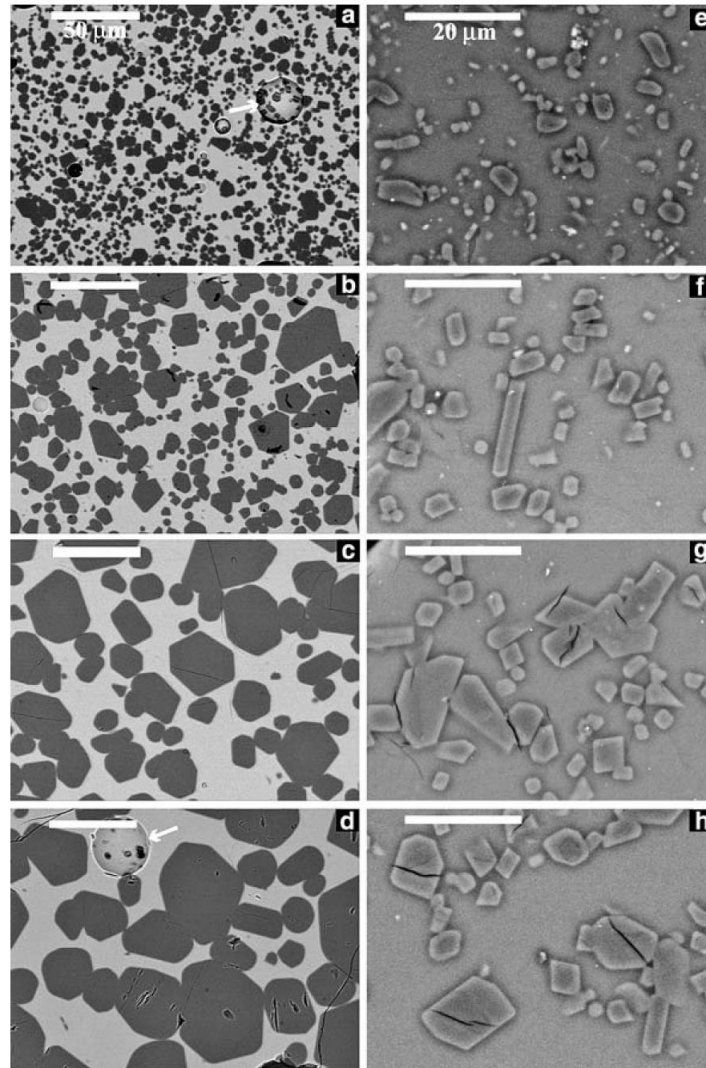


Figure 8. Images MEB en BSE montrant le mûrissement d'Ostwald dans le cas de l'olivine dans un liquide basaltique (a, $t=20\text{min}$; b, $t=15,4\text{h}$; c, $t=161,8\text{h}$; d, $t=496,4\text{h}$) et du plagioclase dans un liquide andésitique (e, $t=1\text{h}$; f, $t=9,6\text{h}$; g, $t=75\text{h}$; h, $t=336\text{h}$). La flèche sur l'image d indique la présence d'une bulle dans l'échantillon – extrait de Cabane et al. (2005).

Le mûrissement d'Ostwald implique des phénomènes de dissolution des petits cristaux, de transport de matière dans le liquide et de précipitation de cette même matière sur les gros cristaux. Ainsi, ce phénomène peut être gouverné par la diffusion ou les réactions d'interface. Les cinétiques, initialement développées par Lifschitz, Slyozov et Wagner (Lifshitz and Slyozov, 1961; Wagner, 1961) ou modèle LSW, considèrent des cristaux sphériques, un état de quasi-équilibre pour la diffusion et les cinétiques à l'interface sont supposées liées linéairement à la super-saturation du milieu. Ainsi, selon ce modèle, en fonction du mécanisme contrôlant le mûrissement d'Ostwald, la taille moyenne des cristaux augmente en fonction du temps t selon $t^{1/2}$ pour un contrôle par les réactions d'interface ou selon $t^{1/3}$ pour la diffusion (Cabane et al., 2001; Cabane et al., 2005). Néanmoins, il est également possible de trouver des dépendances en $t^{1/n}$ où n varie de 5 à 7 et la théorie LSW est alors limitée. Le passage en échelle logarithmique permet de contourner le problème. En effet, si la représentation de $\log(\text{taille}_{\text{moyenne}})$ vs. $\log(\text{temps})$ est une droite, cela signifie que le

système est alors contrôlé par les réactions d'interface (Cabane et al., 2005; Solomatov and Stevenson, 1993).

III. Les mécanismes contrôlant la dissolution dans le verre fondu

La cristallisation ou la dissolution des cristaux dans un liquide silicaté sont des phénomènes se produisant en réponse à un déséquilibre thermodynamique afin de rétablir l'équilibre. Il est assez courant (Kuo and Kirkpatrick, 1985; Zhang et al., 1989) de considérer que la dissolution correspond simplement à l'inverse de la cristallisation. Ainsi, les mécanismes contrôlant la dissolution sont les mêmes que ceux contrôlant la cristallisation :

- les réactions d'interface correspondant à l'attachement/détachement des atomes à l'interface,
- le transport de matière de et vers l'interface via la diffusion,
- le transport de chaleur.

Le mécanisme le plus lent sera celui qui limitera la dissolution et sera donc considéré comme le mécanisme la contrôlant. Dans le cas de la dissolution, le transport de chaleur n'est jamais recensé comme le mécanisme limitant. En effet, les diffusivités thermiques des liquides silicatés étant de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} cm.s⁻¹ (contre 10^{-8} à 10^{-12} cm.s⁻¹ pour la diffusion chimique), elles conduisent à considérer le transport de chaleur comme un mécanisme bien trop rapide (Kuo and Kirkpatrick, 1985). De ce fait, il est surtout question des réactions d'interface et du transport de matière. Ces deux phénomènes sont en réalité liés : la diffusion influence la composition à l'interface et cette dernière détermine le degré de saturation de la couche à l'interface et par là, la capacité à diffuser (Zhang et al., 1989). A ces deux mécanismes peut s'ajouter la convection qui peut modifier les lois de diffusion, modifiant par conséquent les cinétiques de dissolution.

La dissolution des cristaux dans les liquides silicatés (*i.e.* verres silicatés fondus) est un processus très étudié dans le domaine de la géologie. En effet, la dissolution des cristaux présente un intérêt fondamental quand il s'agit d'étudier l'assimilation de roches par des magmas lors de leur remontée au sein de la croûte terrestre, permettant ainsi de connaître l'histoire du magma. Ainsi, la littérature présentant la dissolution de différentes espèces minéralogiques dans des magmas est très riche (Chen and Zhang, 2008; Chen and Zhang, 2009; Donaldson, 1985; Donaldson, 1990; Donaldson and Hamilton, 1987; Harrison and Watson, 1984; Kirkpatrick, 1975; Kuo and Kirkpatrick, 1985; Rapp and Watson, 1986; Shaw, 2000; Shaw, 2004; Shaw, 2006; Shaw, 2012; Shaw and Dingwell, 2008; Shaw et al., 1998; Thornber and Huebner, 1985; Tsuchiyama, 1985a; Tsuchiyama, 1985b; Tsuchiyama and Takahashi, 1983; Watson, 1982; Yu et al., 2016; Zhang, 2010; Zhang et al., 1989) et elle apporte de nombreux éléments quant aux mécanismes, aux cinétiques, à la chimie locale, etc. C'est pourquoi la bibliographie présentée dans la suite de ce chapitre provient essentiellement de ce domaine.

III.1. Les réactions d'interface

Comme précisé dans l'introduction de cette partie, les réactions d'interface correspondent aux détachement/attachement des atomes à l'interface cristal-liquide. D'un point de vue théorique, l'expression de la vitesse de dissolution u s'exprime généralement sous la forme :

$$u = f a_0 \nu e^{-\frac{\Delta G'}{RT}} (e^{-\frac{\Delta G_c}{RT}} - 1) \quad (1)$$

où f correspond à la fraction de sites moléculaires libres à la surface du cristal pour permettre le détachement des groupes moléculaires, a_0 est l'épaisseur entre deux couches moléculaires, ν la fréquence de vibration de la molécule activée en cours de détachement, $\Delta G'$ l'énergie d'activation pour le détachement des atomes, ΔG_c la différence d'énergie libre entre le cristal et le liquide silicaté, R la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin. Plusieurs simplifications possibles de la relation (1) sont utilisées. Ainsi, il est souvent posé la relation (2) pour exprimer le degré de saturation où C et C_e correspondent respectivement à la concentration et à la concentration à saturation du composant contrôlant la dissolution dans le liquide :

$$w = e^{-\frac{\Delta G_c}{RT}} \approx \frac{C}{C_e} \quad (2)$$

Au sein de la couche à l'interface, un transport des éléments existe et est matérialisé par un coefficient de diffusion D' (Kirkpatrick, 1975; Meiling, 1966) :

$$D' = a_0^2 \nu e^{-\frac{\Delta G'}{RT}} \quad (3)$$

Il est généralement considéré dans les verres fondus que la relation de Stokes-Einstein reliant la viscosité au coefficient de diffusion est applicable². Ainsi, en combinant (1), (2), (3) et la relation de Stokes-Einstein, l'expression de la vitesse de dissolution dominée par les réactions d'interface correspond alors à :

$$u = \frac{f k_B}{3\pi a_0^2 \eta} T (1 - w(t)) \quad (4)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du liquide Cette dernière expression de la vitesse de dissolution fait ressortir que dans le cas de réactions d'interface, la dissolution est fonction de l'énergie d'activation nécessaire pour le détachement des atomes, de la température et de la saturation à l'interface. Ce dernier paramètre tient une place

² $D = k_B T / 6\pi r \eta$ avec D le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, r le rayon ionique et η la viscosité. Cette relation a été initialement développée en considérant que les éléments du milieu n'avaient pas d'interaction entre eux (Einstein, 1905). De ce fait, dans les liquides silicatés, cette relation est généralement valide pour les hautes températures alors que pour les basses températures, elle ne peut s'appliquer (Pan et al., 2017).

particulièrement importante car si la saturation est atteinte ($w = 1$), la dissolution s'arrête. La saturation est elle-même reliée à la diffusion car cette dernière influence la composition à l'interface et donc la saturation. Dans la réalité, la saturation à l'interface n'est jamais complètement atteinte mais elle atteint un état de quasi-saturation après une durée t_c appelée temps critique. Au-delà de cette durée, la diffusion contrôle la dissolution. Ainsi, la dépendance en fonction du temps de cette équation est à relier au terme de saturation w .

De manière générale, il est constaté dans la littérature que les réactions d'interface ne semblent pas jouer un rôle prépondérant lors de la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés. Zhang et al. (1989) ont par exemple montré que pour la dissolution de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) dans un liquide silicaté de composition basaltique (voir Annexe 1), le temps critique t_c pour atteindre la quasi-saturation à l'interface est estimé entre 0,0002 et 0,2 s. Cette durée, négligeable dans les conditions naturelles ou expérimentales du laboratoire, a conduit les auteurs à considérer que la quasi-saturation de la couche à l'interface du cristal est quasi-immédiate. Le seul cas reconnu où les réactions d'interface dominent le processus de dissolution correspond au cas de la dissolution d'un cristal dans un liquide de même composition (Kuo and Kirkpatrick, 1985).

Ainsi, hormis le cas évoqué ci-avant et à quelques exceptions près (Acosta-Vigil et al., 2002; Acosta-Vigil et al., 2006; Hammouda and Pichavant, 1999; Shaw, 2000; Thornber and Huebner, 1985)³, il est généralement considéré par les auteurs (voir Tableau 1) que, pour les temps supérieurs à 0,2 s (c'est-à-dire tous les cas), la dissolution d'un cristal dans un bain de verre est contrôlée par le transport des éléments (*i.e.* diffusion ou convection). De ce fait, le transport, qu'il soit diffusif, convectif ou les deux, a été largement développé dans la littérature.

³ Dans plusieurs études (Acosta-Vigil et al., 2002; Acosta-Vigil et al., 2006; Hammouda and Pichavant, 1999), les auteurs observent que les profils chimiques à l'interface présentent une dépendance par rapport au temps pour des durées non négligeables allant de plusieurs heures à plusieurs centaines d'heures (jusqu'à plus de 336h) selon les températures de traitement thermique. Les auteurs en concluent que le temps critique permettant d'atteindre la quasi-saturation à l'interface peut être très supérieur à 1 seconde. Par ailleurs, dans les études de Thornber and Huebner (1985) et Shaw (2000), il est constaté d'après l'étude des profils chimiques à l'interface, que la dissolution est contrôlée par les réactions d'interface uniquement. Ces publications remettent ainsi en cause le modèle de Zhang et al. (1989).

Mineral (s)	Melt	Convection?	Rate controlled	Reference
Diopside	Diopside	Yes	Interface reaction	Kuo and Kirkpatrick (1985)
Olivine	Lunar basalt	Yes	Interface reaction	Thornber and Huebner (1985)
Quartz	Basanite	Yes/no	Interface reaction	Shaw (2000)
Quartz	SiO ₂ - Fluor-phlogopite	Yes?	Interface, diffusion	Hammouda and Pichavant (1999)
Corundum, andalusite	Granite	No	Interface, diffusion in long duration runs	Acosta-Vigil et al. (2002)
Olivine, diopside, spinel, quartz	Andesite	No	Diffusion in the melt	Zhang et al. (1989)
Olivine, plagioclase, quartz	Basalt	Yes	Diffusion in the melt	Donaldson (1985)
Enstatite, forsterite, quartz	CMS system	Yes	Diffusion in the melt	Kuo and Kirkpatrick (1985)
Forsterite	Basalt, andesite, rhyolite	Yes	Diffusion in the melt	Donaldson (1990)
Zircon	Granite	?	Diffusion in the melt	Harrison and Watson (1983)
Apatite	Granite	?	Diffusion in the melt	Wolf and London (1994)
Orthopyroxene	Basanite	Yes	Diffusion?	Shaw et al. (1998), Shaw (1999)
Quartz	Dacite	No	Diffusion in the melt	Liang (1999)
Sapphire	CAS system	Yes	Diffusion in the melt	Cooper and Kingery (1964)
Quartz, anorthite, mullite, sapphire	CAS system	Yes	Diffusion in the melt	Samaddar et al. (1964)
Olivine, clinopyroxene, spinel, garnet, orthopyroxene	Alkali basalt	Yes	Diffusion in the melt	Brearley and Scarfe (1986)
Garnet	Kimberlite	Yes	?	Canil and Fedortchouk (1999)
Olivine, garnet, orthopyroxene, clinopyroxene	Alkali basalt	Yes	Diffusion in the melt	Kutolin and Agafanov (1978)
Olivine	Alkali basalt	Yes	Diffusion in the melt	Donaldson (1986)
Quartz, plagioclase, K-feldspar	Basalt	Yes	Diffusion in the melt	Watson (1982)
Monazite	Granite	Yes	Diffusion in the melt	Rapp and Watson (1986)

Tableau 1. Tableau non exhaustif présentant différentes études portant sur la dissolution de minéraux dans différentes compositions chimiques, avec pour chaque étude, le mécanisme identifié comme contrôlant la dissolution, si la convection était présente et les références bibliographiques, tiré de Shaw (2004).

III.2. La diffusion chimique

La diffusion correspond au transport des atomes du cristal depuis l'interface vers le bain de verre. Dans le cas simplifié à une dimension (selon x) d'un système à un seul composant diffusant (en l'absence de convection), elle se traduit par l'équation (Zhang et al., 1989) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

où C est la concentration de l'élément à un instant t à l'interface et D le coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette équation respecte les conditions suivantes :

- condition initiale : la concentration dans le liquide est homogène : à $t=0$ $C(x > 0) = C_{\infty}$

- conditions aux limites :

(1) hypothèse d'un réservoir infini, c'est-à-dire qu'à l'infini, la composition du verre n'est pas modifiée, soit :

$$\text{pour } x \rightarrow \infty, \forall t > 0 \quad C(x) = C_{\infty}$$

(2) condition de bilan de matière, autrement dit la concentration dissoute à un instant t correspond au flux massique diffusif soit :

$$\text{à } x = 0, \forall t > 0 \quad D \frac{\partial C}{\partial x}(x = 0) - u[C(x = 0) - C_s] = 0$$

avec C_∞ est la concentration initiale dans le verre de ce composant et C_s la concentration de l'élément dans le cristal. Le terme u correspond à la vitesse de dissolution (en m.s^{-1}) définie par Crank (1975) :

$$u = \alpha \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (6)$$

où α satisfait $\sqrt{\pi} \alpha e^{\alpha^2} \operatorname{erfc}(-\alpha) = \frac{C_0 - C_\infty}{C_s - C_0}$, avec C_0 la concentration dans le liquide à l'interface.

Les équations précédentes ne considèrent la diffusion que d'un unique élément. Or dans les systèmes étudiés, les cristaux sont multi-composants, impliquant que la diffusion est elle aussi multi-composante. Ainsi, D est généralement remplacé par un « coefficient de diffusion effectif binaire » (Effective Binary Diffusion Coefficient ou EBDC) pour chaque composant dans la composition donnée. Néanmoins, il peut être considéré en approximation satisfaisante que la dissolution, dans le cas d'un contrôle par la diffusion des éléments, est gouvernée par la diffusion d'une seule espèce (la plus lente) qu'il convient de déterminer (Chen and Zhang, 2008; Zhang, 2010). Dans la littérature, beaucoup d'auteurs s'attachent à déterminer l'EBDC des éléments d'un cristal au cours de sa dissolution dans divers compositions de liquides silicatés d'intérêt (Acosta-Vigil et al., 2002; Acosta-Vigil et al., 2006; Chen and Zhang, 2008; Chen and Zhang, 2009; Zhang et al., 1989).

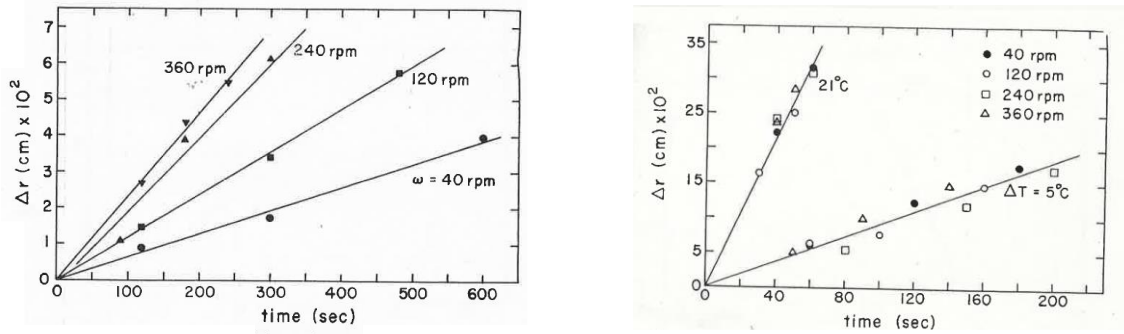
III.3. La convection naturelle

Le transport convectif peut intervenir lors de la dissolution de cristaux dans un bain de verre. Cette convection peut être voulue par l'expérimentateur par le biais d'un agitateur extérieur (voir §V.1.2) mais elle peut également se faire naturellement dans le bain de verre lors de la dissolution suite à des gradients de température ou de pression. Néanmoins, les expériences se font généralement à température ou pression constante sur de faibles quantités, garantissant une homogénéité du point de vue de la pression et de la température. Ce cas est donc peu étudié dans la littérature. Cependant, la convection peut se produire suite à des différences de densité entre (Kerr, 1995) :

- le liquide silicaté initial et le liquide à l'interface du cristal formé lors de la dissolution. Dans ce cas, il est question de convection dite libre ou compositionnelle,
- le cristal et le liquide environnant (quel qu'il soit), ce type de convection est qualifié de convection forcée dans la littérature.

Chacune de ces deux convections par densité est détaillée par Kerr (1995). Si son étude n'est généralement pas particulièrement poussée par les auteurs, la convection est régulièrement constatée dans les expériences de dissolution (voir Tableau 1). Elle a pour effet de favoriser les cinétiques de dissolution dans le cas d'un mécanisme diffusif. En effet, l'agitation supplémentaire générée par la convection renouvelle en permanence la couche à l'interface du cristal, permettant une meilleure diffusion des éléments. Ainsi, plus la convection est forte,

plus la dissolution sera efficace (Figure 9, A)). Cependant, dans le cas où la dissolution est uniquement contrôlée par les réactions d'interface (*i.e.* cristal en dissolution dans un liquide de même composition), l'influence de la convection est nulle (Figure 9, B)). Ceci a pu être montré lors d'expériences où la convection était imposée et contrôlée à l'aide d'un agitateur mécanique (Kuo and Kirkpatrick, 1985).



A) Variation de l'épaisseur dissoute de diopside en fonction du temps dans un liquide de composition différente (contrôle par la diffusion), avec convection. Plus la convection est forte, plus la dissolution est efficace.

B) Variation de l'épaisseur dissoute du diopside en fonction du temps dans un liquide de même composition chimique (contrôle par les réactions d'interface) avec convection. On ne voit pas d'influence de la convection sur la dissolution.

Figure 9. Influence de la convection dans le cas d'un contrôle de la dissolution A) par la diffusion ; B) par les réactions d'interface, d'après Kuo and Kirkpatrick (1985).

De manière générale, lorsque la convection est constatée au sein d'un système, elle tend à masquer le mécanisme (diffusion / réaction d'interface) en jeu. En particulier, elle tendra à effacer le profil de diffusion autour du cristal en cours de dissolution. En effet, si la couche à l'interface s'est détachée par convection compositionnelle, elle a pu se déplacer loin du cristal et les variations de composition ne pourront être observées qu'à grande échelle (Figure 10).

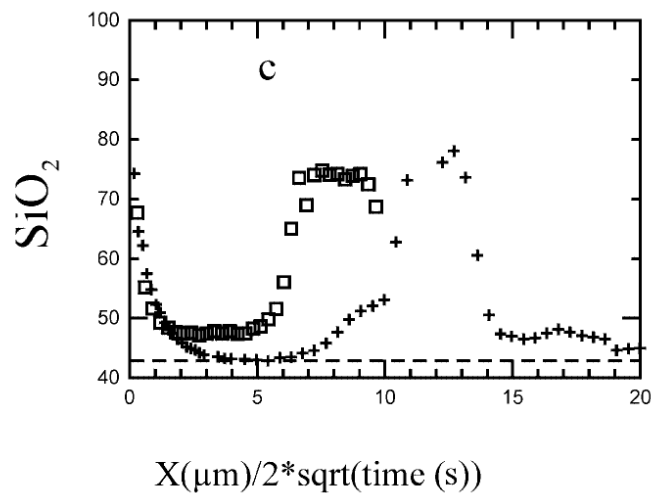


Figure 10. Profils de diffusion de la silice (pour deux durées expérimentales différentes) où la convection est présente lors de la dissolution de quartz dans un liquide type basanite (cf. Annexe1) et a déplacé la couche à l'interface loin de celle-ci— extrait de Shaw (2000).

IV. Modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le verre fondu en régime isotherme

Trois modèles principaux ressortent de la littérature afin d'interpoler les cinétiques de dissolution. Ils se basent sur le suivi au cours du temps de trois paramètres différents :

- la taille des cristaux, ce modèle est le modèle principalement utilisé pour suivre la dissolution des cristaux dans le liquides silicatés naturels ;
- la composition chimique du bulk, les différents modèles existants ont été développés pour la dissolution de composé dans un milieu aqueux ; celui dont il est question ici est le modèle d'Hixson-Crowell ;
- la fraction cristalline volumique, le modèle appliqué est l'équation généralisée Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) développée pour modéliser les transformations de phases dans les métaux et alliages.

Ces différents modèles sont développés dans la suite de cette partie.

IV.1. Suivi de la dissolution des cristaux à travers leur diminution de taille

La méthode la plus courante pour suivre la dissolution des cristaux consiste à mesurer leur diminution de taille au cours du temps. De nombreuses études, notamment dans le domaine des géosciences, s'appliquent à suivre l'épaisseur dissoute d d'un cristal, dont les dimensions initiales sont bien connues, en fonction du temps à température constante. De cette manière, les graphiques obtenus (épaisseur dissoute vs. temps) peuvent être modélisés par des lois cinétiques simples du type :

$$d = a + kt^x \quad (7)$$

où a est l'épaisseur initiale dissoute⁴, k la constante de dissolution (m.s^{-x}), t le temps. A chaque valeur de l'exposant x , il est possible d'y associer le mécanisme contrôlant la dissolution :

- (1) $x = 1/2$: ceci correspond à un contrôle de la dissolution par la diffusion chimique des éléments (Figure 11). Dans ce cas, la constante de dissolution k s'exprime en $\text{m.s}^{-1/2}$ et dépend des coefficients de diffusion des éléments. Dans un système multicomposant, cette constante dépend de l'EBDC. Elle varie en fonction d'autres paramètres comme la température (voir §V.1.1).

⁴ Généralement, l'épaisseur initiale dissoute est nulle. Néanmoins, dans le cas d'une valeur positive, il est alors considéré qu'il y a eu dissolution lors de la montée en température. Dans le cas où elle est négative, ceci est interprété comme un retard avant dissolution ou un problème d'incertitudes liées à la mesure ou à l'interpolation des données (Shaw, 2006).

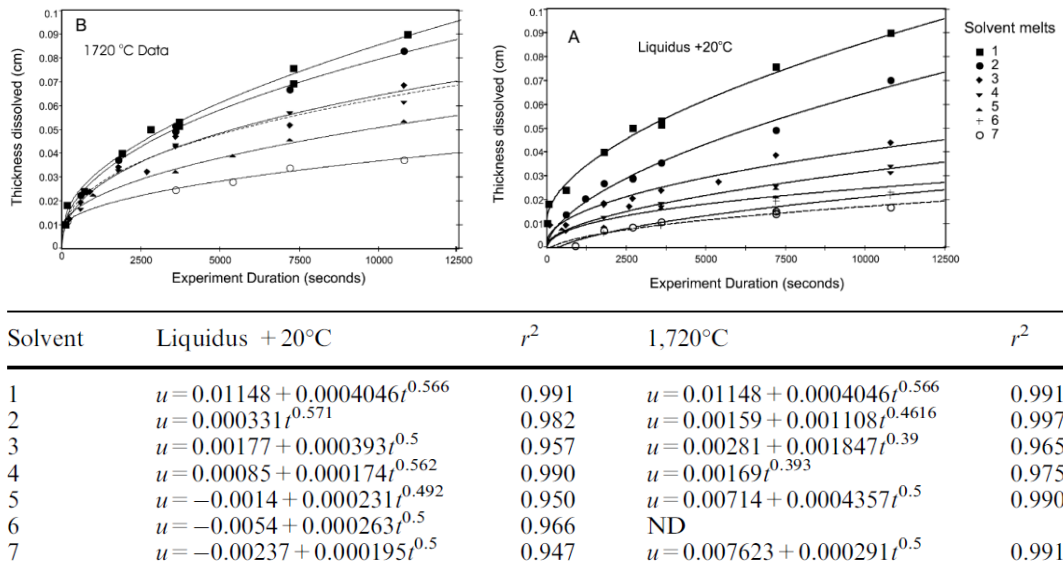


Figure 11. Exemple de dissolution (ici du quartz dans des liquides types $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) contrôlée par la diffusion. On peut voir qu'une interpolation en $a+b\sqrt{t}$ s'applique bien, d'après Shaw (2006).

- (2) $x = 1$: ceci correspond à une dissolution prédominée par la convection du système (Figure 12). La constante de dissolution s'exprime alors en m.s^{-1} .

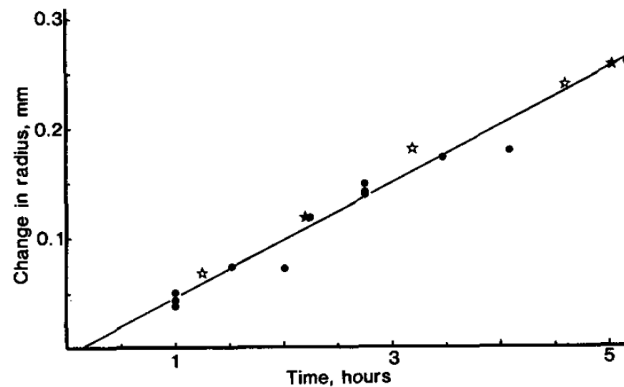


Figure 12. Exemple de cinétique de dissolution contrôlée par la convection où l'interpolation est de la forme $d = a + b * t$, extrait de Donaldson (1985).

- (3) Comme peu d'études démontrent un contrôle de la dissolution par les réactions d'interface, les lois de cinétique dans ce cas ne sont pas clairement établies et x semble pouvoir prendre toutes les valeurs entre 0 et 1, $\frac{1}{2}$ exclu (Shaw, 2000). Le cas où $x = 1$ est ici à associer au cas où le cristal se dissout dans un liquide de même composition. Cependant, il semble ressortir de la littérature que seule l'étude des profils chimiques à l'interface cristal/verre permet de savoir quel mécanisme, des réactions d'interface ou de la diffusion, contrôle la dissolution. En effet, une dépendance en fonction du temps des profils indique une dominance des réactions d'interface lors de la dissolution (Figure 13).

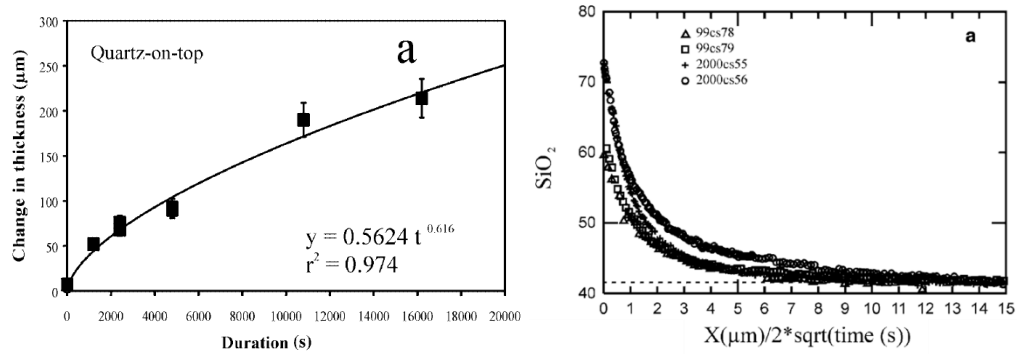


Figure 13. Dissolution contrôlée par les réactions d'interface en fonction du temps, où l'interpolation est de la forme $d = a + bt^x$, avec $0 < x < 1$ – extrait de Shaw (2000).

Quelques remarques sont à faire sur ces lois. Tout d'abord, il est important de noter qu'elles ne peuvent être valables pour des temps longs, car elles ne prennent pas en compte la fin de la dissolution (une fois le cristal entièrement dissous). Les derniers instants de la dissolution ne peuvent donc pas être modélisés à l'aide de ces lois.

D'autre part, si ces lois de cinétiques présentent l'avantage de relier directement l'évolution de la taille des cristaux au cours du temps à l'aide d'une constante de dissolution et de déterminer rapidement le mécanisme contrôlant la dissolution dans le cas du suivi de la dissolution d'un seul cristal, leur application à une distribution de particules peut être plus difficile. Wang et al. (2009) ont ainsi montré à travers des outils de simulation que la distribution initiale des particules avait une influence sur le comportement de la taille moyenne de ces particules lors de la dissolution. Dans le cas d'une distribution bimodale par exemple (Figure 14), une fois les plus petites particules totalement dissoutes, une remontée (plus ou moins brutale selon le nombre de particules des classes les plus grandes) de la taille moyenne des particules est visible (Figure 14). Ainsi, si la distribution des particules est assez complexe, le comportement de la taille moyenne des particules peut aussi devenir complexe à décrire. Les lois exposées ci-avant peuvent alors ne plus être adaptées à ces cas. Ainsi, sur la Figure 14 quelle que soit la distribution initiale, il apparaît difficile de modéliser simplement l'évolution du rayon moyen des particules à l'aide de lois citées ci-avant.

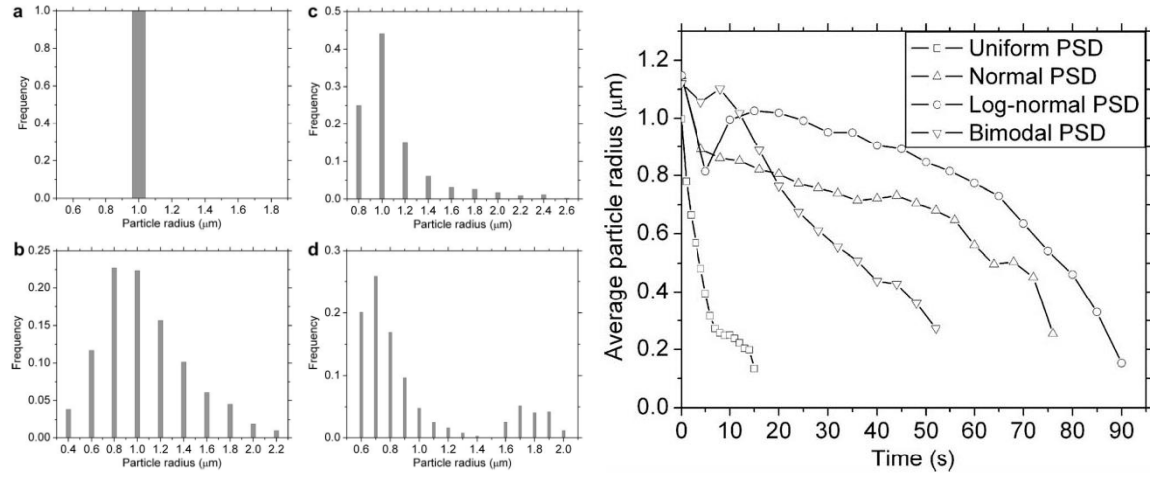


Figure 14. A gauche sont présentées les différentes distributions initiales de particules lors des simulations (a, distribution dite uniforme ; b, distribution normale ; c, distribution dite log-normale ; d, distribution bimodale) et à droite, évolution du rayon moyen des particules au cours du temps selon l'allure de la distribution initiale – extrait de Wang et al. (2009).

IV.2. Le modèle Hixson-Crowell

IV.2.1. Théorie générale du modèle d'Hixson-Crowell

Le modèle d'Hixson-Crowell se rencontre essentiellement dans le domaine pharmaceutique lors de la dissolution de composé dans un milieu aqueux (Costa and Sousa Lobo, 2001; Hintz and Johnson, 1989; Mangin et al., 2006; Wurster and Taylor, 1965). Ce modèle suppose que la dissolution est contrôlée par la diffusion selon le modèle de Noyes-Whitney (Noyes and Whitney, 1897), en présence de convection ou non. Dans ce modèle, la dissolution de particules solides d'un composé donné se définit comme :

$$\frac{dC}{dt} = K(C_s - C) \quad (8)$$

où C est la concentration du soluté à l'instant t , C_s la solubilité à l'équilibre à la température étudiée du composé en cours de dissolution et K correspond à une constante de proportionnalité du 1^{er} ordre. Bruner and Tolloczko (1900) ont transformé cette équation afin d'intégrer la notion de surface accessible à la dissolution S :

$$\frac{dC}{dt} = k_1 S (C_s - C) \quad (9)$$

où k_1 correspond à une nouvelle constante de proportionnalité défini par $k_1 = D/Vh$ avec D le coefficient de diffusion du composé en cours de dissolution, V le volume du liquide et h l'épaisseur de la couche de diffusion. Le modèle d'Hixson-Crowell est obtenu en multipliant chaque terme de l'équation (9) par le volume V du liquide :

$$\frac{dW}{dt} = k_1 V S (C_s - C) \quad (10)$$

où W est la quantité du composé dissoute à l'instant t . Dans le cas idéal où la surface S reste constante au cours de la dissolution et en posant $k = k_1 S$ et la concentration à saturation C_s n'est pas atteinte, la résolution de l'équation (10) conduit à :

$$W = VC_s(1 - e^{-kt}) \quad (11)$$

Dans ce cas, il est possible de modéliser simplement la quantité du composé étudié dissous dans le liquide au cours du temps selon une loi en exponentielle. Cependant, dans les cas où la surface S ne peut être considérée constante au cours du temps, d'autres modèles peuvent être appliqués. Un certain nombre de ces modèles non exposés sont présentés par Costa and Sousa Lobo (2001).

IV.2.2. Adaptation du modèle d'Hixson-Crowell à la dissolution de particules dans les verres nucléaires

Alton et al. (2002) ont étudié les cinétiques de croissance et de dissolution des cristaux de spinelles dans un verre borosilicaté en régime isotherme. Pour cela, ils ont étendu le modèle de Hixson-Crowell à la cristallisation. Ils ont également adapté ce modèle afin de pouvoir l'appliquer à leurs données expérimentales obtenues grâce au suivi de la diminution de la taille des cristaux. Ainsi, l'adaptation du modèle d'Hixson-Crowell afin de modéliser la vitesse de dissolution ou de croissance de la particule de rayon a s'exprime en fonction de la fraction massique solide de spinelle C à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{da}{dt} = 2 \frac{\rho_g D}{\rho_s h} (C_0 - C) \quad (12)$$

où ρ_g et ρ_s correspondent aux densités respectivement du verre fondu et du cristal, D au coefficient de diffusion, h à l'épaisseur de la couche de diffusion. C_0 correspond à la fraction massique solide de spinelle à l'équilibre. Elle est nulle pour $T \geq T_{liq}$ et pour $T < T_{liq}$, elle est définie par :

$$C_0 = C_{max} \left\{ 1 - \exp \left[-B_L \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{liq}} \right) \right] \right\} \quad (13)$$

avec C_{max} la fraction massique maximale du cristal, B_L un coefficient indépendant de la température, T la température de l'expérience et T_{liq} la température de liquidus.

Dans la suite, nous ne considérons que le cas de la dissolution ($T \geq T_{liq}$) et donc $C_0 = 0$. Afin de simplifier l'expression (12), les auteurs posent plusieurs hypothèses :

- $C \ll 1$, c'est-à-dire que la fraction de cristaux dans le bain de verre est très faible ;
- Les cristaux possèdent une morphologie cubique, ce qui permet de définir la fraction volumique de cristaux $V_s = n_s a^3$ où n_s correspond au nombre de particules et a à la dimension d'une arête. V_s est aussi définie par $V_s = C \frac{\rho_g}{\rho_s}$.

L'expression simplifiée obtenue est donc la suivante :

$$\frac{da}{dt} = -2n_s k_H a^3 \quad (14)$$

en posant $k_H = \frac{D}{h}$, le coefficient de transfert de matière qui dépend de la température selon un loi d'Arrhenius $k_H = k_{H0} \exp(-E_H/RT)$. La résolution de l'équation différentielle (14) permet d'obtenir l'expression de la taille des cristaux a dont les dimensions initiales sont connues (a_i) en fonction du temps t :

$$a = (a_i^2 + 4n_s k_H t)^{-1/2} \quad (15)$$

Connaissant les valeurs numériques des différents paramètres de l'équation (15), Alton et al. (2002) comparent ce modèle aux données expérimentales pour une température supérieure à T_{liq} (1150°C) et à T_{liq} (1078°C) (Figure 15). Ainsi, pour 1150°C, il existe une bonne concordance entre les données expérimentales et le modèle. Cependant à $T = T_{liq}$, le modèle apparaît approximatif.

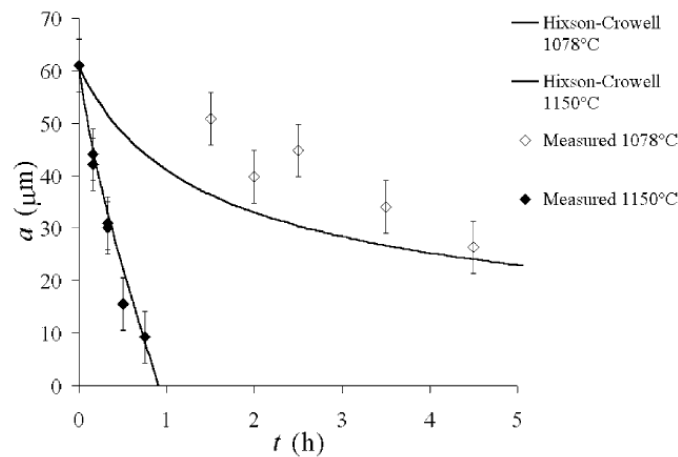


Figure 15. Evolution de la taille des cristaux de spinelle au cours du temps en fonction de la température dans un verre borosilicaté, points expérimentaux (losanges pleins ou creux) et courbes calculées par le modèle d'Hixson-Crowell, d'après Alton et al. (2002).

IV.3. La théorie JMAK appliquée à la dissolution

IV.3.1. Théorie générale en mode isotherme

Initialement développée dans le domaine des métaux et alliages pour exprimer la fraction de phase transformée, la théorie Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (Avrami, 1939; Avrami, 1940; Avrami, 1941; Johnson and Mehl, 1939; Kolmogorov, 1937) est souvent appliquée pour exprimer la fraction volumique de phases cristallisant dans le verre fondu (Gupta et al., 2003; Kashif et al., 2009; Lilenstein et al., 2014; Orlhac, 1999; Weinberg, 1996; Weinberg, 1999; Weinberg et al., 1997; Zanutto, 1996). Ce modèle ne repose donc pas sur l'évolution des dimensions des phases mais sur l'évolution des fractions volumiques qui peuvent être obtenues au moyen de différentes techniques (DRX, DSC, ATD etc.).

Le modèle simplifié de ce modèle semi-empirique considère que la vitesse de transformation dy/dt est fonction de la fraction non transformée $(1 - y)$, d'une constante de transformation k et du temps t comme suit :

$$\frac{dy}{dt} = (1 - y)kn(kt)^{n-1} \quad (16)$$

Où n est appelé l'exposant d'Avrami et dont les caractéristiques seront détaillées plus loin. L'intégration de l'expression (16) conduit donc au modèle généralement utilisé dans la littérature et appelé équation généralisée JMAK (Christian, 1975) :

$$y(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (17)$$

Dans cette équation, l'exposant d'Avrami dépend :

- du mécanisme contrôlant la transformation de phase, à savoir phénomènes d'interface vs. diffusion (Christian, 1975; Orlhac, 1999),
- de la morphologie de la phase (Li et al., 2002),
- de la température dans certains cas (Orlhac, 1999; Wilson and Nilsson, 1996),
- du temps : en effet, il a été observé que ce coefficient pouvait varier au cours de la transformation de phase, indiquant alors que le mécanisme n'est pas continu pendant celle-ci (Elmer et al., 2007) (Figure 16).

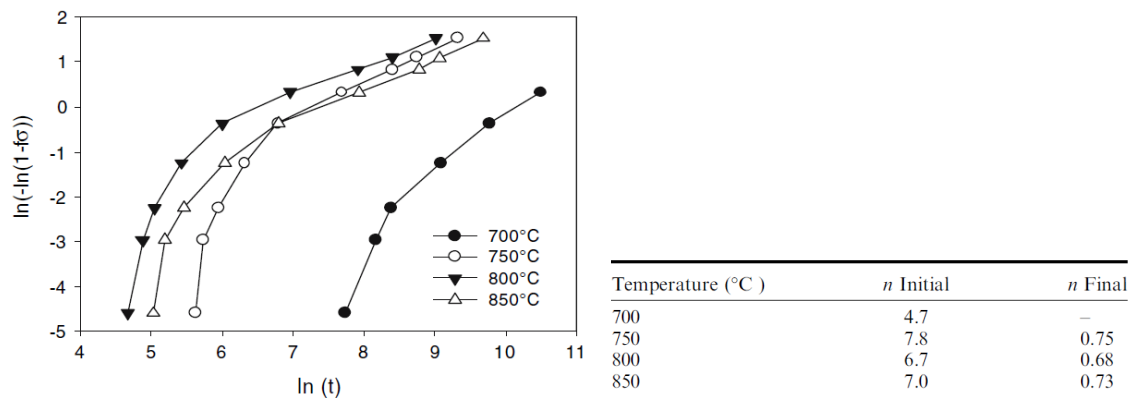


Figure 16. Représentation $\ln(-\ln(1 - y))$ vs. $\ln(t)$ dans le cas de la transformation de la phase sigma dans un acier inoxydable en mode isotherme et tableau présentant les valeurs de l'exposant d'Avrami pour chaque température étudiée – extrait de Elmer et al. (2007).

La caractérisation du comportement de l'exposant d'Avrami s'effectue en inversant l'équation généralisée JMAK :

$$\ln(-\ln(1 - y(t))) = n\ln(t) + n\ln(k) \quad (18)$$

Quant à la constante de transformation k , elle dépend de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

où k_0 est une constante pré-exponentielle, E correspond à l'énergie d'activation nécessaire à la transformation, R correspond à la constante des gaz parfaits et T à la température en kelvin.

IV.3.2. Application du modèle JMAK à la dissolution

Quelques auteurs (Ferro, 2013; Wang et al., 2009) ont adapté ce modèle JMAK généralisé pour la dissolution de phases dans des alliages. Ainsi, Wang et al. (2009) proposent deux équations selon si la température d'étude se situe au-dessus ou en-dessous de la température de liquidus (T_{liq}) de la phase étudiée :

$$\text{Pour } T < T_{liq} : f = f_{eq} + (f_0 - f_{eq})\exp(-(kt)^n) \quad (20)$$

$$\text{Pour } T > T_{liq} : f = f_0 \exp(-(kt)^n) \quad (21)$$

Appliqué à la dissolution de la phase σ dans un acier appelé « 2205 DSS » pour trois températures étudiées (Ferro, 2013), il ressort sur la Figure 17 que le modèle s'ajuste bien aux données expérimentales. La valeur de l'exposant d'Avrami trouvée, soit $n = 4,4$, semble indiquer un contrôle de la dissolution par des phénomènes aux interfaces des joints de grain associés à de la nucléation d'une autre phase cristalline. De plus, la constante de transformation k dépend bien de la température selon une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation ainsi obtenue est comparable à des énergies d'activation recensées dans la littérature pour ce type de phase dans ce type d'alliage (Bowen and Leak, 1970; Fridberg et al., 1969; Wang et al., 2003).

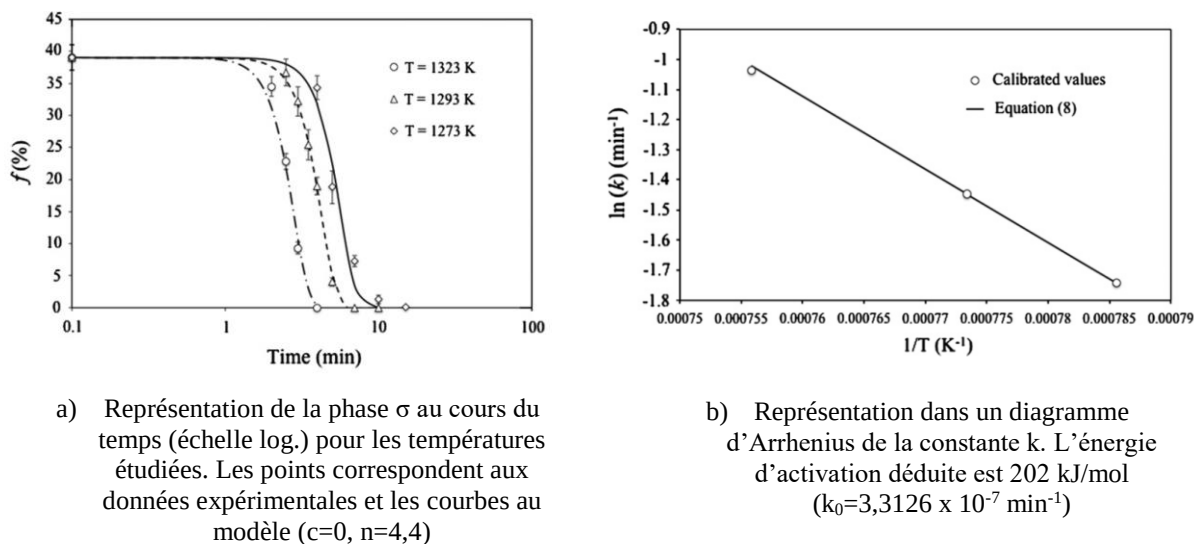


Figure 17. Résultats du modèle de Ferro appliqué à la dissolution de la phase σ dans un acier 2205 DSS – extrait de Ferro (2013)

Il ressort des travaux de Ferro (2013) et Wang et al. (2009), que l'équation généralisée JMAK s'applique bien à la dissolution de phases dans les alliages. Contrairement aux modèles

présentés dans les paragraphes IV.1 et IV.2, celui-là présente l'avantage de considérer la fraction volumique des phases qui peut être facilement accessible à l'aide de différentes techniques (DRX, DSC, ATD, tomographie X, etc.).

V. Les paramètres impactant la dissolution des cristaux dans le verre fondu

La dissolution peut être impactée par différents paramètres. De ce fait, les mécanismes la gouvernant, les cinétiques associées ainsi que les modèles la représentant peuvent s'en trouver affectés. Les paramètres physico-chimiques recensés dans la littérature peuvent être classés en 3 catégories :

- Les paramètres extérieurs au système {verre - cristaux}, tels que la température ou encore l'agitation,
- Les paramètres liés à la matrice vitreuse, tels que sa composition ou sa viscosité,
- Les paramètres liés aux cristaux, tels que leur composition, leur proportion volumique ou encore leur morphologie.

Cependant, il est à noter que ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, la viscosité dépend de la température et de la composition de la matrice ainsi que de la proportion volumique des cristaux. Dans nos systèmes, la composition et la concentration des cristaux dépendent de la composition du verre initial.

V.1. Les paramètres extérieurs

V.1.1. La température

L'impact de la température sur les vitesses de dissolution ($T > T_{liq}$) ou de croissance ($T < T_{liq}$) est bien décrit dans la littérature. Ainsi, alors que la vitesse de croissance des cristaux présente un maximum selon la température, décrivant alors une courbe en cloche, ce comportement ne se retrouve pas pour la dissolution des cristaux (voir Figure 18, Zarzycki (1982)). Cependant, dans le cas de la dissolution, le système est très sensible à des variations de quelques degrés (Meiling, 1966). Ainsi, s'éloigner de la température de liquidus accélérera la dissolution des cristaux.

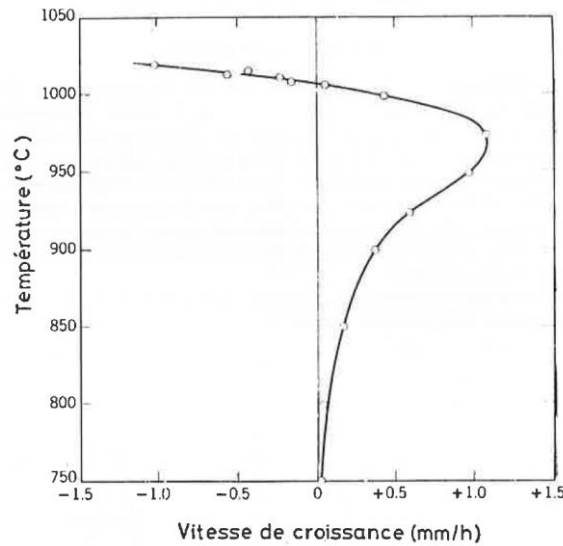
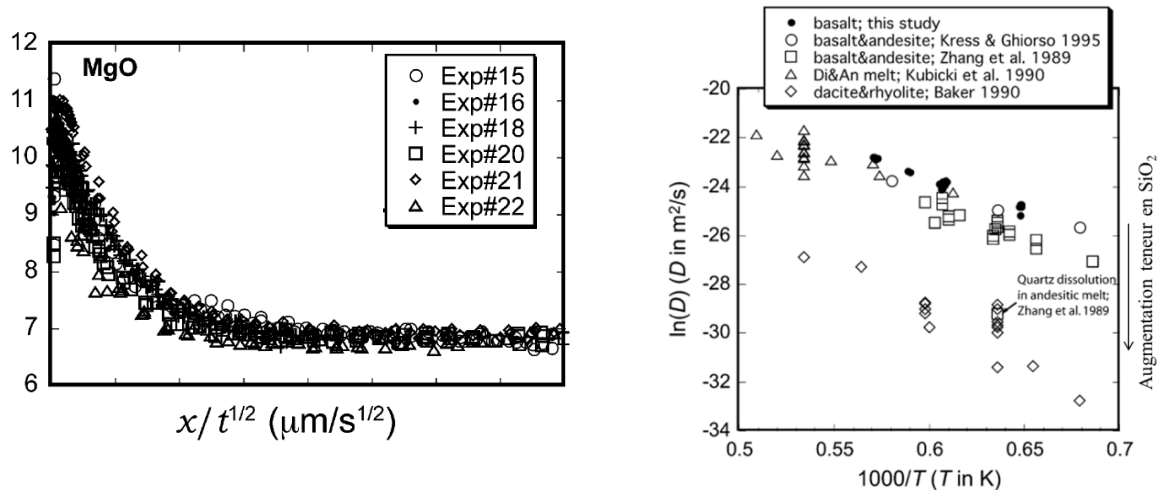


Figure 18. Représentation de la vitesse de croissance (valeurs positives) et de la vitesse de dissolution (valeurs négatives) en fonction de la température. La température à laquelle la vitesse est nulle correspond à la température de liquidus de la dévitrification ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$) dans le système étudié $69\text{SiO}_2 - 17\text{Na}_2\text{O} - 12\text{CaO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3$ – extrait de Zarzycki (1982)

Par ailleurs, dans le cas d'un contrôle de la dissolution par le transport de matière (convectif ou diffusif), la dépendance à la température de la vitesse de dissolution des cristaux u s'exprime selon une loi d'Arrhenius :

$$u = u_0 * \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (22)$$

où u_0 est une constante pré-exponentielle, E l'énergie d'activation de la dissolution (kJ/mol), R est la constante des gaz parfaits et T la température (en kelvin). Dans le cas d'un système exclusivement diffusif, la vitesse de dissolution est associée au coefficient de diffusion de l'espèce chimique diffusant le plus lentement à une température fixée (Zhang, 2010). Ces coefficients de diffusion dépendent également de la température selon une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation ainsi obtenue correspond à l'énergie nécessaire pour la diffusion des éléments et comme la diffusion contrôle la dissolution, cette énergie d'activation correspond donc à l'énergie nécessaire pour la dissolution. De ce fait, l'étude de la dissolution des cristaux se base souvent sur l'étude des profils chimiques aux interfaces cristaux/verre, ce qui permet à la fois de déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution, les coefficients de diffusion pour chaque température étudiée mais également l'énergie nécessaire à cette dissolution (Figure 19).



A) Exemple de profils de diffusion du MgO (% mass.) lors de la dissolution de l'olivine ($(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$) dans un liquide basaltique à 1271°C et $0,47\text{ GPa}$ pour différentes durées expérimentales. x correspond à la distance à l'interface du cristal.

B) Représentation dans un diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de MgO. Les différents points sont à associer à différentes compositions de magma (voir Annexe 1).

Figure 19. Exemple de l'étude de la dissolution de l'olivine dans un liquide basaltique à travers A) l'étude des profils chimiques à l'interface cristal/verre (extrait de la figure 3) et B) la représentation de la dépendance des coefficients de diffusion à la température selon une loi d'Arrhenius – extrait de Chen and Zhang (2008)

Par ailleurs, la Figure 19,B) permet de souligner d'ores et déjà une dépendance des coefficients de diffusion selon la composition du liquide silicaté environnant et donc par extension, la dépendance de la dissolution à la composition du liquide silicaté environnant. Ce point sera abordé plus en détails dans la partie V.2.

V.1.2. L'agitation

L'agitation du bain de verre revient à imposer une convection au système : au lieu de se produire naturellement par des différences de densités ou de températures, celle-ci est alors voulue par l'expérimentateur. Ainsi, l'étude de l'influence de l'agitation sur la dissolution de cristaux dans un bain de verre revient à étudier l'influence de la convection sur la dissolution, ce qui a déjà été présenté dans le paragraphe III.3.

Pour rappel, il avait été noté, qu'agiter le bain de verre favoriserait la dissolution des cristaux dans le cas d'une dissolution contrôlée par la diffusion alors que, dans le cas d'une dissolution purement contrôlée par les réactions d'interface (par exemple cas de la dissolution d'un cristal dans un liquide de composition identique), imposer une convection n'influence pas les cinétiques de dissolution. Néanmoins, en dehors de ce cas où la diffusion est clairement absente, les autres cas où les réactions d'interface contrôlent la dissolution n'impliquent pas que la diffusion est absente. Un effet de l'agitation peut alors être noté, car elle aura un effet sur cette diffusion (Shaw, 2000).

V.2. Influence des paramètres liés à la matrice vitreuse

V.2.1. Influence de la différence de composition chimique entre le verre fondu et les cristaux

Dans la littérature, plutôt qu'étudier l'influence de la composition vitreuse (ou celle des cristaux) sur la dissolution, les auteurs étudient l'influence de la différence de composition entre le liquide silicaté et le cristal sur la dissolution de ce dernier. Ceci s'exprime à travers l'expression $\frac{C_0 - C_\infty}{C_s - C_0}$ issue des équations de diffusion (cf § III.2) où pour rappel, C_0 est la concentration (en l'élément diffusant le plus lentement) du liquide à l'interface, C_∞ celle de la matrice vitreuse et C_s la concentration du cristal. Dans cette expression, on peut voir que l'évolution de ce ratio est directement liée aux différences de concentration matrice vitreuse/cristal. Ainsi, ce rapport (et par là la dissolution) augmente quand le numérateur $|C_0 - C_\infty|$ augmente ou quand le dénominateur $|C_s - C_0|$ diminue.

Dans la littérature, il est constaté qu'augmenter la différence de composition entre le liquide et le cristal a tendance à ralentir la dissolution (Brearley and Scarfe, 1986; Chen and Zhang, 2008; Kuo and Kirkpatrick, 1985; Zhang et al., 1989) ce qui peut sembler contre-intuitif. En réalité, comme le système est généralement contrôlé par la diffusion⁵, ceci est à relier à la diffusivité (*i.e.* la capacité à diffuser) dans le liquide des éléments constituant le cristal. Or il ressort que cette diffusivité semble essentiellement liée à la teneur en SiO₂ dans le liquide silicaté et donc à l'état de polymérisation du liquide (Chen and Zhang, 2008; Chen and Zhang, 2009; Donaldson, 1990; Soulié, 2015; Soulié et al., 2016; Zhang, 2010; Zhang et al., 1989). Plus ce dernier est riche en SiO₂, plus il sera polymérisé grâce aux fortes liaisons reliant les groupes tétraédriques SiO₄. De ce fait, le réseau vitreux est peu souple et le déplacement des éléments est compliqué. C'est par exemple ce qu'il ressort nettement sur la Figure 19, B) tiré de Chen and Zhang (2008) où on peut voir que le coefficient de diffusion du MgO est d'autant plus faible que le liquide silicaté est riche en SiO₂.

Néanmoins, selon Zhang (2010), il est difficile de lier composition chimique et diffusivité (et donc composition chimique et cinétique de dissolution), et notamment parce que les études menées jusqu'alors s'intéressent à la dissolution d'espèces minéralogiques complexes dans des liquides silicatés complexes et variés. De plus, la compréhension des effets de la composition sur la diffusivité dans les liquides (ou minéraux) n'a pas suffisamment été approfondie selon l'auteur pour permettre d'en tirer des liens clairs.

V.2.2. Rôle de la viscosité sur la dissolution

La viscosité d'un verre correspond à la capacité de celui-ci à s'écouler. Elle dépend à la fois de la température selon une loi d'Arrhenius et de la composition du liquide. Dans les liquides silicatés comme les magmas et laves volcaniques, l'influence de la composition sur la viscosité est associée à la teneur en SiO₂. La description théorique de la dissolution indique

⁵ Il a été constaté par quelques auteurs (Shaw, 2000; Thornber and Huebner, 1985) dans leur étude, qu'à l'inverse, l'augmentation de la différence de composition entre le cristal et le liquide favorisait la dissolution. Pour ces deux cas, il avait été conclu par les auteurs que la dissolution du minéral étudié était contrôlée par les réactions d'interface.

que, quel que soit le mécanisme contrôlant la dissolution (réaction d'interface ou diffusion), la vitesse de dissolution u est directement liée à la viscosité η du liquide :

- $u \propto 1/\eta$ dans le cas d'un contrôle par les réactions d'interface (cf. équation (4))
- $u \propto 1/\sqrt{\eta}$ dans le cas d'un contrôle par la diffusion (combinaison loi de Stokes-Einstein et équation (6)).

Ainsi, plus le liquide est visqueux, moins la dissolution est efficace. Concernant la constante de dissolution k obtenue après application du modèle présenté en partie IV.1 (cf. équation (7)), dans le cas d'un contrôle par la diffusion (configuration la plus fréquente), Shaw (2006) constate qu'à des très faibles viscosités (<2 Pa.s), la dissolution est très sensible à la viscosité (Figure 20). De faibles variations de viscosité entraînent une forte variation sur la constante de dissolution contrairement au domaine de viscosités supérieures à 2 Pa.s où même des grandes variations de viscosités impactent peu la dissolution.

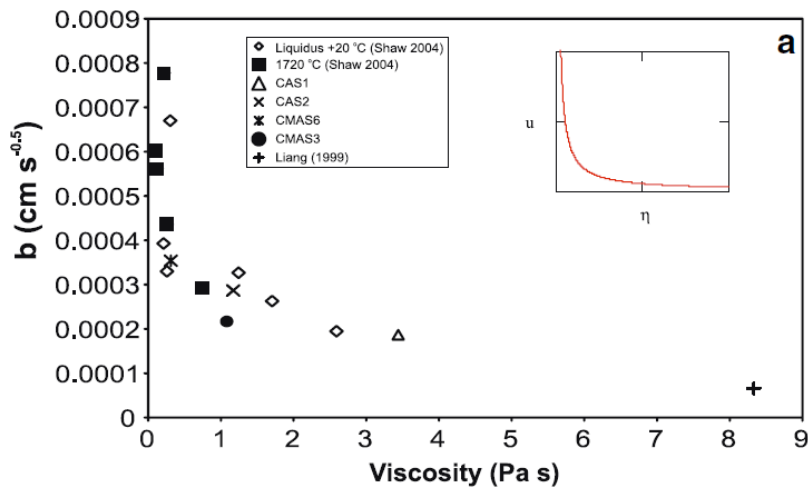


Figure 20. Constante de dissolution expérimentale (notée b sur cette figure) en fonction de la viscosité - extrait de Shaw (2006).

V.2.3. Importance de la teneur en silice dans le verre

Un paramètre essentiel ressort de cette analyse bibliographique portant sur l'influence des paramètres liés à la matrice vitreuse sur la dissolution : la teneur en SiO_2 dans le liquide silicaté. En effet, cette teneur va influencer l'état de polymérisation du liquide et par là, la capacité des éléments à diffuser ainsi que la viscosité du liquide. Elle va également jouer sur l'activité de la silice puisque cette dernière est directement liée à la concentration en SiO_2 dans le liquide silicaté. Or, Shaw (2006) a montré que l'activité en silice influence la vitesse de dissolution : plus cette activité sera élevée, plus la vitesse de dissolution du cristal (ici du quartz) sera faible (Figure 21).

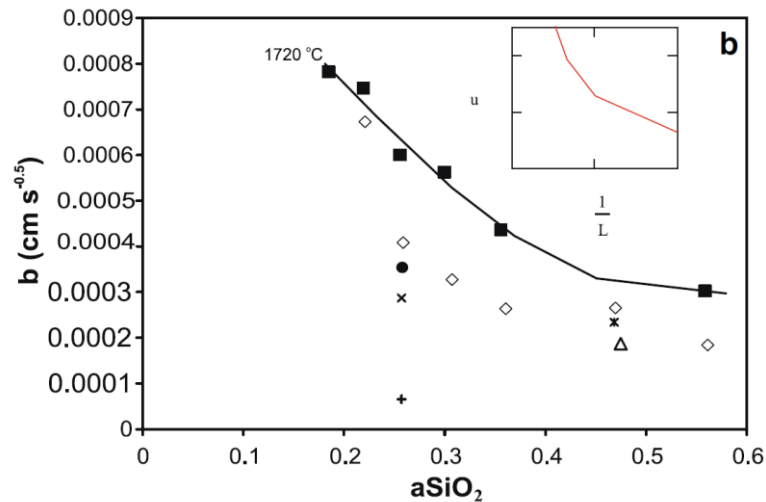


Figure 21. Constante de dissolution expérimentale (notée b) en fonction de l'activité en silice. L'encadré avec la courbe rouge correspond à la représentation théorique de la vitesse de dissolution u en fonction de l'activité en silice (notée $1/L$ ici) - extrait de Shaw (2006).

Shaw (2004 et 2006) va même plus loin en proposant que le couple {viscosité - activité en silice} régit des domaines de prédominance des réactions d'interface ou de la diffusion lors de la dissolution de cristaux dans des liquides silicatés. En effet, afin d'expliquer les divergences rencontrées dans la littérature sur les mécanismes contrôlant la dissolution (voir §III.1 et note de bas de page ¹), il définit en se basant sur les données expérimentales issues de la littérature trois domaines de temps critique (*i.e.* durée nécessaire pour atteindre la quasi-saturation à l'interface) auquel il associe un domaine de valeur du couple {viscosité - activité en silice} (Figure 22) :

- le domaine I correspond au cas où la diffusion contrôle le système au-delà de 10^5 s, ce domaine est à associer selon l'auteur au domaine des fortes viscosités.
- dans le domaine II, il faut entre 10^3 et 10^5 s pour que la diffusion contrôle la dissolution. Ce domaine est associé au domaine des faibles viscosités.
- Enfin, le domaine III correspond à la configuration où il faut moins de 10^3 s pour atteindre la quasi-saturation à l'interface (domaine en accord avec les conclusions de Zhang et al. (1989)), correspondant à un domaine de viscosité intermédiaire selon Shaw (2006).

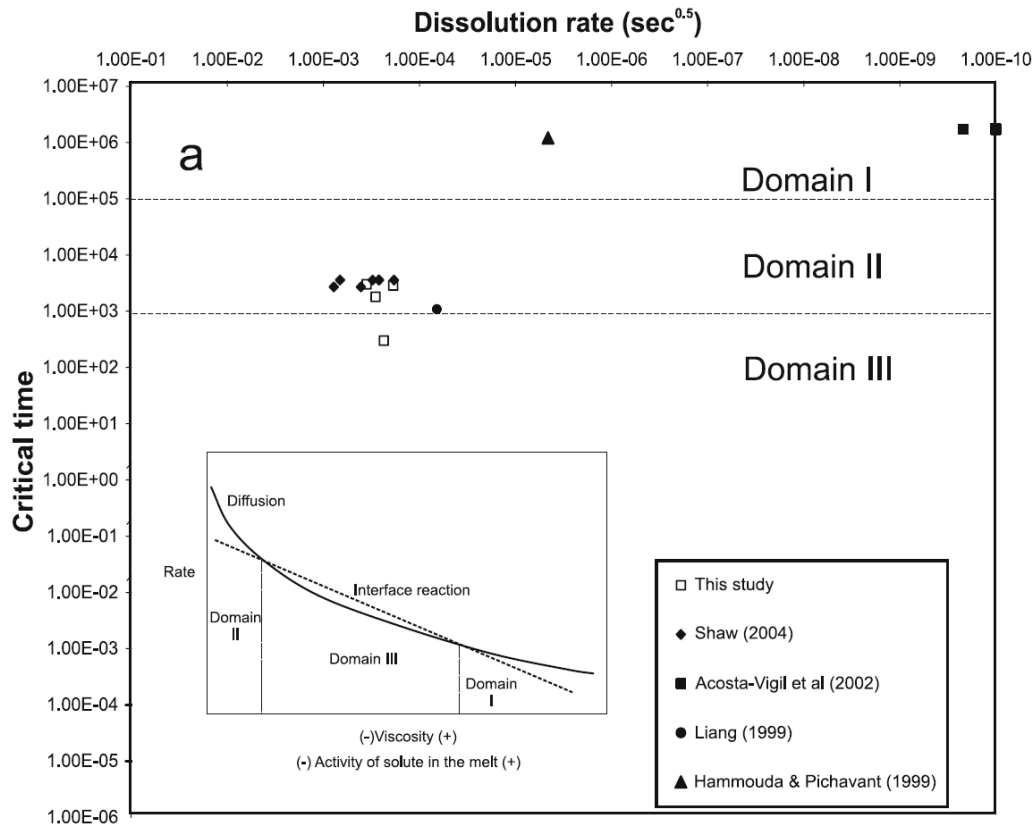


Figure 22 : Vitesses de dissolution vs. temps critique pour atteindre la quasi-saturation à l'interface. L'auteur distingue ainsi plusieurs domaines de temps critiques qui sont à associer à des valeurs du couple {viscosité – activité en silice} comme présenté dans la courbe insérée - extrait de Shaw (2006).

Ainsi, selon Shaw, la teneur en silice dans le verre aurait un rôle déterminant quant au mécanisme contrôlant la dissolution. Cependant, dans les liquides borosilicatés comme ceux utilisés pour le confinement des radionucléides, la présence de bore et de sodium en forte proportion (cf. § I.3.2) ont un fort impact sur la viscosité et par conséquent sur la dissolution. Ainsi, le bore, élément formateur du réseau, a pour propriété d'abaisser considérablement la viscosité du liquide silicaté (Dingwell et al., 1992; Scholze, 1980; Zarzycki, 1982). En effet, les oxydes BO_3 de par leur structure planaire permettent un meilleur écoulement du liquide. D'autre part, le sodium, élément modificateur du réseau, vient s'insérer dans les chaînes Si-O-Si. Ceci a pour conséquence de dépolymériser le liquide silicaté et d'abaisser la viscosité (Scholze, 1980; Zarzycki, 1982). Or dans un liquide dépolymérisé, la mobilité des éléments (et donc leur diffusion) est favorisée (Mungall, 2002). Dans les liquides plus complexes, la viscosité n'est pas uniquement pilotée par la teneur en silice et elle n'est donc le seul élément à prendre en compte lors de la dissolution des cristaux.

V.3. Influence des paramètres liés aux cristaux

Plusieurs paramètres liés aux cristaux pouvant influencer la dissolution sont recensés dans la littérature, et notamment la composition à travers la différence de composition entre le cristal et le liquide silicaté. Comme ce paramètre a déjà été traité dans la partie précédente, il ne sera

question que des autres paramètres recensés, à savoir la proportion volumique de cristaux et leur morphologie.

V.3.1. Effet de la proportion de cristaux sur leur dissolution

La littérature présente peu de données sur l'influence de la fraction volumique de cristaux dans un verre fondu sur la dissolution. Cependant, dans le cas d'une forte concentration de particule dans un liquide, les interactions entre les particules ne peuvent plus être négligées. Ceci a pour conséquence de modifier la vitesse de sédimentation des particules, les particules sédimentent alors plus lentement. Ainsi dans le cas d'un contrôle de la dissolution par la sédimentation (= convection forcée), les cinétiques de dissolution en seraient alors affectées et donc les modèles de dissolution présentés en partie IV sont donc potentiellement affectés, bien que cela n'ait pas été investigué. Seul le modèle JMAK présente une configuration où l'effet de la proportion de cristaux sur la dissolution peut être intégré.

En effet, même si le modèle généralisé JMAK est souvent pertinent pour modéliser les transformations de phase, il a été constaté dans la littérature plusieurs cas où celui-ci ne s'applique pas (Eon-Sik and Kim, 1990; Lee and Kim, 1990; Miller et al., 1998; Starink, 1997; Starink, 2001). Pour ces cas-là, Lee and Kim (1990) proposent d'introduire un exposant dit d'empiètement « c » au modèle généralisé JMAK permettant mathématiquement de mieux décrire le comportement suivi par la fraction cristalline au cours de la transformation. La vitesse de transformation s'exprime alors de la manière suivante :

$$\frac{dy}{dt} = kn(1 - y)^{c+1}(kt)^{n-1} \quad (23)$$

Dans cette expression, le sens physique de l'exposant d'empiètement est multiple : il peut correspondre à un épuisement des sites de nucléation, à un manque de soluté, à une distribution spatiale des particules, etc (Ferro, 2013; Lee and Kim, 1990; Starink, 2001; Wang et al., 2009).

Dans le cadre d'une très forte proportion de cristaux, ce modèle permet à la fois de prendre en compte la distribution spatiale des cristaux, l'effet de l'espace inter-cristaux et aussi le manque de soluté. Ce modèle permet d'intégrer le concept d'un impact des cristaux / des phases voisin(e)s. Ainsi, Ferro (2013) modifie ce modèle pour l'appliquer dans le cas de la dissolution de cristaux dans un alliage. Il transforme ainsi l'équation (23) pour le cas de la dissolution :

$$\frac{dy}{dt} = -kny^{c+1}(kt)^{n-1} \quad (24)$$

D'où par intégration l'expression suivante de y :

$$y = \frac{f}{f_0} = \begin{cases} \exp(-(kt)^n) & \text{pour } c = 0 \\ [1 + c(kt)^n]^{-1/c} & \text{pour } c \neq 0 \end{cases} \quad (25)$$

où pour rappel f correspond à la fraction cristalline à un instant t , f_0 la fraction cristalline initiale, k la constante de dissolution et n le coefficient d'Avrami. La Figure 23 ci-dessous

permet de montrer l'effet du coefficient c sur l'évolution de la fraction non dissoute y en fonction du temps (où n et k sont fixés). Il ressort que pour un même temps $t = 1/k$, plus l'impact des cristaux voisins est fort (c'est-à-dire c grand), plus la fraction non dissoute sera importante. Les cristaux voisins impactent donc fortement la dissolution des cristaux en la ralentissant.

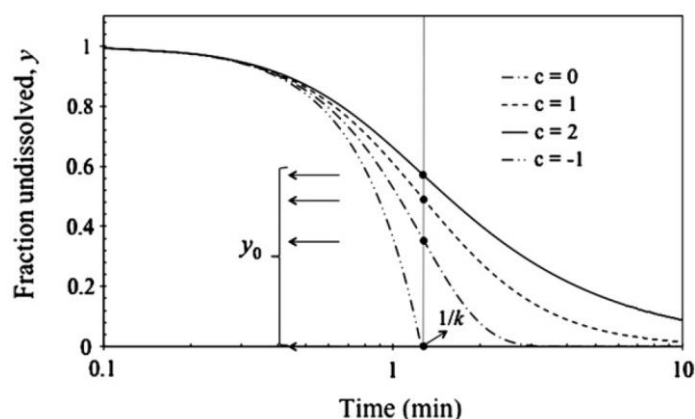


Figure 23 : Représentation théorique de y en fonction t (échelle logarithmique) et de l'effet du facteur d'impact des cristaux voisins sur la fraction non dissoute (paramètres n et k fixés respectivement à 2 et $0,8 \text{ min}^{-1}$) - extrait de Ferro (2013).

Néanmoins, malgré un fort taux initial de cristaux (40 % surfacique), Ferro (2013) constate que, pour son système, la meilleure interpolation des données expérimentales s'obtient en considérant un facteur d'empiètement nul (cf. Figure 17). Le modèle appliqué correspond alors au modèle généralisé JMAK (cf, équation (21)) et à notre connaissance, ce modèle n'a pas été appliqué avec $c \neq 0$ dans le cadre de la dissolution de phases cristallines.

Ainsi, même si ce modèle n'a pas pu être validé expérimentalement pour la dissolution, il présente l'avantage de pouvoir considérer une configuration où la proportion de cristaux dans le liquide silicaté peut impacter les cinétiques de dissolution. En outre, un fort taux de cristaux conduira potentiellement à une évolution non négligeable de la composition du liquide au fur et à mesure de leur dissolution. Dans un tel cas, les coefficients de diffusion des éléments ne cessent de changer. Or comme ces derniers sont très dépendants de la composition du liquide (voir § V.2), une influence, qu'elle soit positive ou négative, sur les cinétiques de dissolution pourra être observée.

V.3.2. Effet de la morphologie des cristaux

Dans les milieux aqueux, une réelle dépendance de la dissolution selon la morphologie, la surface exposée à la dissolution ou encore des défauts cristallographiques est observée (Cornell et al., 1973; Lasaga and Lüttge, 2003; Tang et al., 2001; Tang et al., 2004; Tao et al., 2007). La théorie associée à ces phénomènes repose sur le principe que l'énergie pour faire disparaître une entité d'un cristal est l'inverse de l'énergie nécessaire à créer cette entité. Cela correspond à la théorie de la germination appliquée à la dissolution et ce sont donc des mécanismes de surface qui interviennent.

Dans les liquides silicatés, l'influence de la morphologie des cristaux est peu étudiée. Dans le cas d'un contrôle par les réactions d'interface, l'expression de la vitesse de dissolution (cf § III.1) fait intervenir un facteur de forme f suggérant un effet de la forme du cristal sur sa dissolution, ce qui serait en accord avec les phénomènes mis en jeu dans les milieux aqueux. Dans le cas d'un contrôle par la diffusion, aucun paramètre de forme n'intervient dans l'expression de la vitesse de dissolution (cf § III.2), suggérant que la forme du cristal n'influence pas la vitesse de dissolution. Or, comme il est souvent considéré que la dissolution est contrôlée par la diffusion (cf § III.2), ceci peut expliquer le manque de littérature sur ce sujet.

Néanmoins, quelques auteurs (Soulié, 2015; Soulié et al., 2016; Thornber and Huebner, 1985; Tsuchiyama, 1985a) ont étudié les vitesses de dissolution selon le plan atomique du cristal. Ainsi, aucune forme de dissolution préférentielle selon les plans atomiques n'est observée dans le cas de la dissolution de l'olivine (système cristallin orthorhombique) dans différentes compositions de liquides silicatés (Figure 24). Ces travaux suggèrent donc que ni la morphologie ni le contenu atomique du cristal n'a d'influence majeure sur la dissolution de celui-ci dans un liquide silicaté.

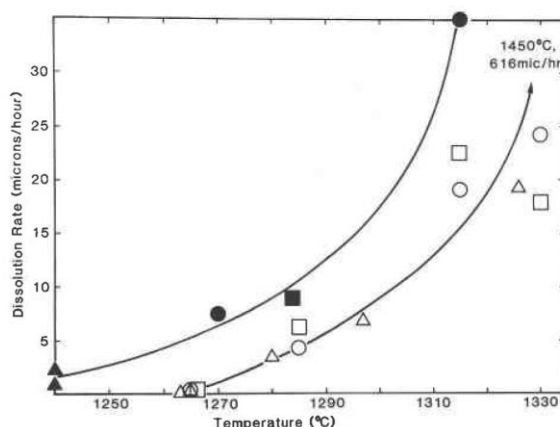


Figure 24. Vitesses de dissolution en fonction de la température pour une même espèce (l'olivine) dans deux compositions de liquides silicatés différentes (en noir ou blanc). Les triangles, carrés et cercles représentent les vitesses de dissolution mesurées perpendiculairement aux plans cristallographiques a , b et c respectivement (extrait de Thornber and Huebner (1985)). Aucune dissolution préférentielle selon les plans cristallographiques ne ressort.

VI. Conclusions de l'étude bibliographique

Ce chapitre a permis d'introduire quelques éléments généraux sur le contexte dans lequel se situe cette thèse, à savoir la vitrification des déchets nucléaires de Haute Activité à Vie Longue.

Dans ce cadre, des phases cristallines sont susceptibles de se former à différentes étapes du procédé d'élaboration du verre. La formation de ces phases peut survenir lors de dépassements locaux et transitoires des limites de solubilité et implique des phénomènes de nucléation – croissance cristalline et de mûrissement textural des cristaux appelé mûrissement d'Ostwald. Or, dans les conditions actuelles du procédé et pour les compositions de verres

actuellement élaborées, ces cristaux sont voués à disparaître par dissolution. Il ressort de la littérature que la dissolution de ces phases fait intervenir les mêmes mécanismes que ceux rencontrés lors de la croissance cristalline :

- les réactions d'interface qui correspondent aux détachements d'atomes à l'interface,
- la diffusion chimique des éléments du cristal vers le liquide silicaté.

De ce fait la dissolution est souvent considérée comme l'inverse de la cristallisation. Si elle n'est pas évoquée pour la cristallisation, notamment parce que les études associées se déroulent à plus basses températures, la convection est également souvent rencontrée lors des expériences de dissolution des cristaux et elle peut jouer un rôle prépondérant sur celle-ci. Ainsi, ces trois phénomènes peuvent théoriquement gouverner la dissolution. Néanmoins, parce que les réactions d'interface se produisent très vite, seules la diffusion et la convection sont habituellement observées.

D'après l'analyse de la littérature, le suivi de la dissolution s'effectue généralement à travers le suivi de l'épaisseur dissoute d'un cristal au cours du temps. La tendance suivie par les points expérimentaux en fonction du temps permet de déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution : une loi en $\sqrt{t}$ correspond à la diffusion tandis qu'une loi linéaire correspond à la convection. Néanmoins, cette loi peut s'avérer difficile à appliquer dans le cas d'une distribution de taille des cristaux. Le modèle JMAK, considérant les volumes transformés et jusqu'alors uniquement appliqué à la cristallisation dans le verre fondu, est un modèle qui s'est avéré efficace pour décrire les cinétiques de dissolution des phases rencontrées dans des aciers à travers le suivi de la fraction cristallisée.

Cependant, la dissolution est également fonction de nombreux paramètres et la cinétique en est alors affectée. Ces paramètres peuvent être classés en trois catégories :

- Paramètres extérieurs : augmenter la température ou l'agitation a pour effet de favoriser la dissolution. Dans le cas d'un contrôle par la diffusion, l'effet de la température est pris en considération à travers la loi arrhénienne reliant les coefficients de diffusion à la température ;
- Paramètres liés à la matrice vitreuse : il ressort de l'analyse bibliographique que la teneur en SiO_2 dans le verre semble déterminer la cinétique ainsi que le mécanisme contrôlant la dissolution ;
- Paramètres liés aux cristaux : bien que la morphologie dans le cas des solutions aqueuses et la proportion volumique de cristaux puissent influencer la dissolution, leurs effets sur la dissolution restent encore méconnus voire même secondaires pour ce qui concerne l'effet de la morphologie dans le cas des liquides silicatés.

Références

- Acosta-Vigil, A., London, D., Dewers, T.A., Morgan, G.B. (2002). Dissolution of corundum and andalusite in H₂O-saturated haplogranitic melts at 800°C and 200 MPa: constraints on diffusivities and the generation of peraluminous melts. *Journal of Petrology*, 43(10): 1885-1908.
- Acosta-Vigil, A., London, D., Morgan, G.B., Dewers, T.A. (2006). Dissolution of quartz, albite and orthoclase in H₂O-saturated haplogranitic at 800°C and 200 MPa: diffusive transport properties of granitic melts at crustal anatexis conditions. *Journal of Petrology*, 47(2): 231-254.
- Advocat, T., Dussossoy, J.-L., Petitjean, V. (2008). Vittrification des déchets radioactifs, Dossier des Techniques de l'Ingénieur, 1-24.
- Alton, J., Plaisted, T.J., Hama, P. (2002). Dissolution and growth of spinel crystal in a borosilicates glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311: 24-35.
- AREVA, Traiter pour recycler. <http://www.areva.com/FR/activites-3024/traitemement-des-combustibles-nuclaires-uss-rduction-du-volume-de-dchets.html>, consulté le 30/11 2015
- Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7: 1103-1112.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of Phase Change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8: 212-224.
- Avrami, M. (1941). Kinetics of Phase change. III. Granulation, phase change and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 9: 177-185.
- Bardez, I. (2004). Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Boën, R. (2008). Le colis de verre et les procédés d'élaboration. In: DEN, M.d.l. (Ed.), *Le conditionnement des déchets nucléaires*. Le Moniteur.
- Bowen, A.W., Leak, G.M. (1970). Solute diffusion in alpha- and gamma-iron. *Metallurgical Transactions*, 1(6): 1695-1700.
- Brearley, M., Scarfe, C.M. (1986). Dissolution rates of upper mantle minerals in an alkali basalt melt at high pressure: an experimental study and implications for ultramafic xenolith survival. *Journal of Petrology*, 27(5): 1157-1182.
- Bruner, L., Tolloczko, S. (1900). On the dissolution speed of firm bodies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 35: 283-290.
- Cabane, H., Laporte, D., Provost, A. (2001). Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(3): 361-373.
- Cabane, H., Laporte, D., Provost, A. (2005). An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: implications for the growth and size of crystals in magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(1): 37-53.
- Chen, Y., Zhang, Y. (2008). Olivine dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4756-4777.
- Chen, Y., Zhang, Y. (2009). Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5730-5747.
- Chouard, N. (2011). Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Christian, J.W. (1975). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I.

- Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P. (1973). Crystal morphology and the dissolution of goethite.
- Costa, P., Sousa Lobo, J.M. (2001). Modeling and comparison of dissolution profiles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 13(2): 123-133.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, 2nd Edition.
- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Delattre, O., Régnier, E., Schuller, S., Allix, M., Matzen, G. (2013). Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379: 112-122.
- Dingwell, D.B., Knoche, R., Webb, S.L., Pichavant, M. (1992). The effect of B₂O₃ on the viscosity of haplogranitic liquid. *American Mineralogist*, 77: 457-461.
- Donaldson, C.H. (1985). The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt. *Mineralogical Magazine*, 49: 683-693.
- Donaldson, C.H. (1990). Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts. *Mineralogical Magazine*, 54: 67-74.
- Donaldson, C.H., Hamilton, D.L. (1987). Compositional convection and layering in a rock melt. *Nature*, 327(4): 413-415.
- EDF, Le nucléaire en chiffre. <http://jeunes.edf.com/article/le-nucleaire-en-france,72>, consulté le 23/09 2015
- Einstein, A. (1905). On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 17: 549-560.
- Elmer, J.W., Palmer, T.A., Specht, E.D. (2007). Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A: 464-475.
- Eon-Sik, L., Kim, Y.G. (1990). A transformation kinetic model and its application to Cu · Zn · Al shape memory alloys—II. Non-isothermal conditions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(9): 1677-1686.
- Ferro, P. (2013). A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels. *Acta Materialia*, 61: 3141-3147.
- Fillet, C. et al. (1997). Characterization of a glass sample from the T7 vitrification facility, International Conference on Future Nuclear Systems, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan.
- Fox, K.M. et al. (2008). International study of aluminium impacts on crystallization in U.S. High Level Waste Glass,
- Fridberg, J., Törndahl, L.E., Hillert, M. (1969). *Jernkont. Ann.*, 153: 263.
- Gin, S., Ribet, I., Peugeot, S., Delaye, J.-M. (2008). Le comportement à long terme du verre. In: DEN, M.d.l. (Ed.), *Le conditionnement des déchets nucléaires*.
- Gupta, P.K., Baranta, G., Denry, I.L. (2003). DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317: 254-269.
- Hammouda, T., Pichavant, M. (1999). Kinetics of melting of fluorophlogopite-quartz pairs at 1 atmosphere. *European Journal of Mineralogy*, 11: 637-653.
- Harrison, M.T., Watson, B.E. (1984). The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1467-1477.
- Hintz, R.J., Johnson, K.C. (1989). The effect of particle size distribution on dissolution rate and oral absorption. *International Journal of Pharmaceutics*, 51(1): 9-17.
- Hopper, R.W., Uhlmann, D.R. (1973). Temperature distributions during crystallization at constant velocity. *Journal of Crystal Growth*, 19(3): 177-186.

- Hrma, P., Kruger, A.A. (2009). Crystallisation in Multicomponent Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- Izak, P., Hrma, P., Arey, B.W., Plaisted, T.J. (2001). Effect of feed melting, temperature history, and minor component addition on spinel crystallisation in high-level waste glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289: 17-29.
- Johnson, W.A., Mehl, R.F. (1939). Reactions Kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135: 416-458.
- Kashif, I., Soliman, A.A., Farouk, H., Sanad, A.M. (2009). Effect of titanium addition on crystallization kinetics of lithium borosilicate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 475: 712-717.
- Kerr, R.C. (1995). Convective crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121: 237-246.
- Kirkpatrick, J. (1975). Crystal Growth from the Melt: A Review. *American Mineralogist*, 60: 798-814.
- Kolmogorov, A.N. (1937). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser Fiz.*, 3: 355.
- Kuo, L.-C., Kirkpatrick, J. (1985). Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. *American Journal of Science*, 285: 51-90.
- Lasaga, A.C., Lüttge, A. (2003). A model for crystal dissolution. *European Journal of Mineralogy*, 15: 603-615.
- Lee, E.-S., Kim, Y.G. (1990). A transformation kinetic model and its application to Cu • Zn • Al shape memory alloys—I. Isothermal conditions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(9): 1669-1676.
- Lemaitre, V. (2013). *Compte-rendu MEB MIZ13-53 - Etudes internes au LDMC, CEA/DEN*.
- Li, X., Miodownik, A.P., N., S. (2002). Modelling of materials properties in duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, 18: 861-868.
- Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2): 35-50.
- Lilenstein, L. et al. (2014). Kinetics study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramic containing MgO and ZnO. *Ceramics International*, 40: 11657-11661.
- Mangin, D. et al. (2006). Modeling of the dissolution of a pharmaceutical compound. *Journal of Crystal Growth*, 286(1): 121-125.
- Meiling, G.S. (1966). Crystallisation and melting kinetics of sodium disilicate, University of Utah.
- Miller, M.K., Russell, K.F., Pareige, P., Starink, M.J., Thomson, R.C. (1998). Low temperature copper solubilities in Fe-Cu-Ni. *Materials Science and Engineering: A*, 250(1): 49-54.
- Mungall, J.E. (2002). Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1): 125-143.
- Neuville, D.R., Cormier, L., Caurant, D., Montagne, L. (2013). *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. Matériaux, Chimie, edp Sciences.
- Noyes, A., Whitney, W. (1897). The rate of solution of solid substances in their own solutions. *Journal of American Chemical Society*, 19: 930-934.
- Orlhac, X. (1999). Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, modélisation de son évolution à long terme, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc.
- Pan, S., Wu, Z.W., Wang, W.H., Li, M.Z., Xu, L. (2017). Structural origin of fractional Stokes-Einstein relation in glass-forming liquids. *Scientific Reports*, 7: 39938.

- Peuget, S. et al. (2006). Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, 354: 1-13.
- Phalippou, J. (2012). Verres - Aspects Théoriques, Dossier des Techniques de l'Ingénieur, 1-15.
- Quintas, A. (2007). Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Rapp, R.P., Watson, B.E. (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94: 304-316.
- Rose, P.B., Woodward, D.I., Ojovan, M.I., Hyatt, N.C., Lee, W.E. (2011). Crystallisation of simulated borosilicate high-level waste produced on a full-scale vitrification line. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357: 2989-3001.
- Rostaing, C., Dinh, B., Hill, C., Guillaneux, D., Mirguirditchian, M. (2008). Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible futur. In: DEN, M.d.l. (Ed.), *Le traitement - recyclage du combustible nucléaire utilisé*. Le Moniteur, pp. 101-133.
- Scholze, H. (1980). *Le verre : Nature, structure et propriétés*. Institut du verre, 2nd Edition.
- Shaw, C.S.J. (2000). The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 509-525.
- Shaw, C.S.J. (2004). Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 180-200.
- Shaw, C.S.J. (2006). Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts of the CMAS and CAS systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151: 665-680.
- Shaw, C.S.J. (2012). The effects of potassium addition on the rate of quartz dissolution in the CMAS and CAS systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164: 839-857.
- Shaw, C.S.J., Dingwell, D.B. (2008). Experimental peridotite–melt reaction at one atmosphere: a textural and chemical study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(2): 199-214.
- Shaw, C.S.J., Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E. (1998). Mechanisms of orthopyroxene dissolution in silica-undersaturated melts at 1 atmosphere and implications for the origin of silica-rich glass in mantle xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132: 354-370.
- Solomatov, V.S., Stevenson, D.J. (1993). Kinetics of crystal growth in a terrestrial magma ocean. *Journal of Geophysical Research: Planets* (1991–2012), 98(E3): 5407-5418.
- Soulié, C. (2015). Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins, Université de Lorraine.
- Soulié, C., Libourel, G., Tissandier, L. (2016). Olivine dissolution in molten silicates: An experimental study with application to chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*: 1-26.
- Starink, M.J. (1997). Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. *Journal of Materials Science*, 32(15): 4061-4070.
- Starink, M.J. (2001). On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. *Journal of Materials Science*, 36(18): 4433-4441.
- Tang, R., Nancollas, G.H., Orme, C.A. (2001). Mechanism of dissolution of springly soluble electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*(123).
- Tang, R., Orme, C.A., Nancollas, G.H. (2004). Dissolution of Crystallites: Surface Energetic Control and Size Effects. *ChemPhysChem*, 5(5): 688-696.

- Tao, J. et al. (2007). Structural components and anisotropic dissolution behaviors in one hexagonal single crystal of β -tricalcium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(7): 2227-2234.
- Thornber, C.R., Huebner, S.J. (1985). Dissolution of olivine in basaltic liquids: experimental observations and applications. *American Mineralogist*, 70: 934-945.
- Tsuchiyama, A. (1985a). Dissolution kinetics of plagioclase in the melt of the system diopside-albite-anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89: 1-16.
- Tsuchiyama, A. (1985b). Partial melting kinetics of plagioclase-diopside pairs. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(1): 12-23.
- Tsuchiyama, A., Takahashi, E. (1983). Melting kinetics of a plagioclase feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84(4): 345-354.
- Turcotte, R.P., Wald, J.W., May, R.P. (1980). Devitrification of nuclear waste glasses. In: Jr., C.J.M.N. (Editor), *Scientific basis for nuclear waste management*, New York: Plenum, pp. 141.
- Vaudano, A. (2008). Généralités sur les procédés de traitement. In: DEN, M.d.l. (Ed.), *Le traitement - recyclage du combustible nucléaire usé*. Le Moniteur, pp. 33-36.
- Wagner, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65(7-8): 581-591.
- Wang, G. et al. (2009). Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution. *Acta Materialia*, 57: 316-325.
- Wang, Z.B., Tao, N.R., Tong, W.P., Lu, J., Lu, K. (2003). Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta Materialia*, 51(14): 4319-4329.
- Watson, B.E. (1982). Basalt contamination by continental crust: some experiments and models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80: 73-87.
- Weinberg, M.C. (1996). Glass-formation and crystallization kinetics. *Thermochimica Acta*, 280-281: 63-71.
- Weinberg, M.C. (1999). A few topics concerning nucleation and crystallization in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 255(1): 1-14.
- Weinberg, M.C., Birnie, D.P., Shneidman, V.A. (1997). Crystallization kinetics and the JMAK equation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219: 89-99.
- Wilson, A., Nilsson, J.-O. (1996). Modelling the CCT-diagram of intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels from isothermal experiments. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 25(4): 178-185.
- Wurster, D.E., Taylor, P.W. (1965). Dissolution rates. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 54(2): 169-175.
- Yu, Y., Zhang, Y., Xu, Z. (2016). Kinetics of anorthite dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179: 257-274.
- Zanotto, E.D. (1996). The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta*, 280: 73-82.
- Zarzycki, J. (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Masson.
- Zhang, Y. (2010). Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 72: 5-59.
- Zhang, Y., Walker, D., Leshner, C.E. (1989). Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102: 492-513.

Chapitre 2 : Systèmes verre/cristaux étudiés

Chapitre 2 : Systèmes verre/cristaux étudiés

I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les systèmes étudiés en vue de répondre aux différents objectifs détaillés dans l'introduction générale de ce manuscrit, à savoir la compréhension des mécanismes et cinétiques de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté et les paramètres impactant cette dissolution. Ainsi, l'étude de la phase cristalline type silicate de terre rare de structure apatite de formule $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est privilégiée. Ses caractéristiques sont présentées en début de ce chapitre. Trois compositions de verre permettant la cristallisation de ces apatites sont sélectionnées. Leurs caractéristiques générales (élaboration, densité, T_g , viscosité) et leur tendance à la cristallisation sont présentées. Pour chaque verre, son état initial de cristallisation à partir duquel la dissolution est étudiée est également présenté. Pour finir, la détermination de la température de liquidus des apatites dans chacun des systèmes considérés est détaillée.

II. La phase cristalline étudiée : la phase apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (TR = terres rares)

Parmi les différentes phases cristallines pouvant être rencontrées lors de la vitrification des déchets nucléaires (cf Chapitre 1, § II.1.1), la phase cristalline de structure apatite et de formule chimique $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est susceptible de se former à différentes étapes du procédé comme lors de la réaction entre le fritte de verre et le déchet calciné ou dans la zone d'auto-creuset dans la technologie du creuset froid (cf. § I.3.3 chapitre 1). Elle a de plus déjà fait l'objet d'études poussées sur les conditions de sa formation dans les verres nucléaires (Bardez, 2004; Chouard, 2011; Delattre, 2014; Quintas, 2007). La suite de cette partie introduit des généralités sur les apatites et présente également leurs conditions de cristallisation dans les verres nucléaires.

II.1. Généralités sur les apatites

Le terme apatite désigne la famille des minéraux dont la formule générale est $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où :

- Me désigne un cation divalent du type Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , etc.,
- XO_4 désigne un oxyanion tel que PO_4^{3-} , VO_4^{3-} ou encore SiO_4^{4-} ,
- Y désigne un anion monovalent comme F^- , Cl^- ou OH^- .

L'apatite la plus rencontrée naturellement est la fluorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ où le fluor peut être remplacé par l'ion chlorure (chloroapatite) ou l'ion hydroxyle (hydroxyapatite).

Il a été constaté que les apatites admettent une grande souplesse de leur réseau leur permettant d'incorporer une large gamme d'éléments chimiques (jusqu'à un tiers du tableau périodique)

et ce jusqu'à des teneurs parfois élevées (Nriagu, 1984). Du fait de ces propriétés, on leur attribue souvent la désignation de « minéraux poubelles » et elles sont notamment envisagées dans le domaine du nucléaire pour le confinement de l'iode radioactive (Coulon, 2014) ou des actinides mineurs (Chaïrat, 2005). Cette grande variété d'incorporation est rendue possible grâce à deux types de substitutions dans son réseau :

- la 1^{ère} consiste à remplacer un ion par un ion de même charge mais de taille différente. Ceci a pour conséquence une distorsion du réseau et une variation des paramètres de mailles ;
- la 2^{nde} consiste à remplacer un ion par un ion de taille et de charge différentes. Dans ce cas, la compensation de charge s'effectue par le biais d'une substitution couplée ou par le biais de la création d'une lacune, par exemple :
 $(\text{Ca}^{2+})(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow (\text{Ca}^{2+}, \text{lacune})(\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-})$ (Raynaud, 1999)
 $(\text{Ca}^{2+})(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow (\text{Ca}^{2+}, \text{Nd}^{3+})(\text{PO}_4^{3-}, \text{SiO}_4^{4-})$ (Felsche, 1972)
Les apatites $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ étudiées au cours de cette thèse sont associées à ce dernier type de substitution.

Structuralement, les apatites appartiennent au système hexagonal et au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ (Klement and Haselbeck, 1965). La maille élémentaire correspond à un prisme droit à base hexagonale. Les tétraèdres XO_4 sont tous isolés et les oxygènes non-pontants, conduisant à la création de tunnels où les cations Me et Y vont se répartir. Dans le cas de l'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dont il est question dans cette étude, la Figure 25 (Chouard, 2011) présente la localisation des différents sites. Ainsi, les cations Ca^{2+} et TR^{3+} vont s'insérer dans les sites appelés 4f et 6h (Fahey et al., 1985; Felsche, 1972) :

- les sites 4f de coordinence 9 sont localisés à l'intérieur des tunnels formés par les tétraèdres SiO_4 , les cations ne sont coordonnés qu'à des oxygènes non-pontants des tétraèdres. C'est aussi au sein de ces sites qu'on peut trouver des lacunes ;
- concernant les sites 6h de coordinence 7, les cations sont coordonnés à 6 oxygènes non-pontants des tétraèdres et à un ion O^{2-} .

Les ions libres O^{2-} occupent les sites appelés 2a positionnés en $z = 1/4$ et en $z = 3/4$ sur l'axe c, entouré de trois cations des sites 6f.

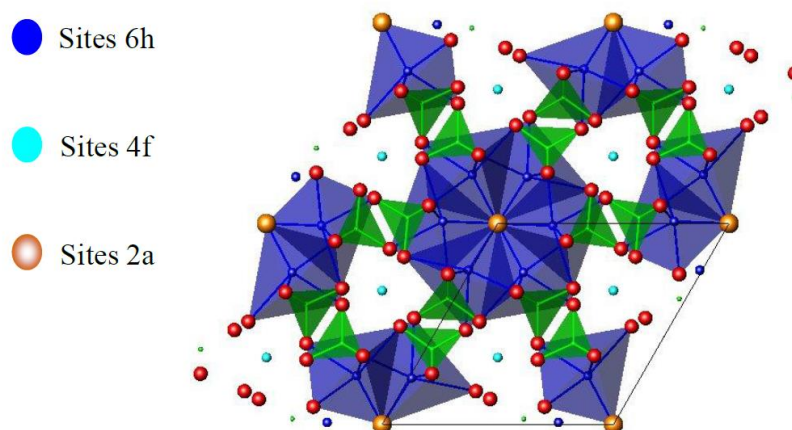


Figure 25 : Vue selon l'axe c de la maille élémentaire de l'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ où sont présentés les sites 6h et 4f pour Ca^{2+} et TR^{3+} et 2a pour O^{2-} . Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en vert avec en rouge, les atomes d'oxygène non-pontants – d'après Chouard (2011).

Dans le cas où $\text{TR} = \text{Nd}$ (terre rare majoritaire de notre étude), les paramètres de maille théoriques pour cette apatite sont $a = b = 9,5291 \text{ \AA}$ et $c = 7,0222 \text{ \AA}$ (Fahey et al., 1985). Cependant, l'apatite peut présenter un excès de calcium par rapport au néodyme (Fahey et al., 1985) ou un défaut de calcium dans le cas où la teneur en néodyme est très élevée ($>22,5 \text{ \%}$ mass.) dans le verre initial (Bardez, 2004; Kidari et al., 2012), conduisant à de légères variations des paramètres de maille. Dans ces cas, la formule chimique généralement associée est $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ (avec x positif ou négatif) en considérant la structure $(\text{SiO}_4)_6$ stœchiométrique.

II.2. Tendence à la cristallisation de la phase apatite selon la composition du verre

L'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a déjà fait l'objet de nombreuses études et notamment sur son aptitude à la cristallisation en fonction de la composition du verre (Bardez, 2004; Chouard, 2011; Li et al., 2000; Quintas, 2007).

Tout d'abord, concernant les éléments constitutifs de l'apatite, l'augmentation de la teneur en terres rares dans le verre augmente de façon notable la vitesse de cristallisation ainsi que la proportion de la phase apatite dans le verre (Bardez, 2004). Par ailleurs, Quintas (2007) a également constaté une chute de la solubilité du néodyme dans le verre quand la teneur en calcium dans celui-ci augmente (en même temps que celle du sodium diminue), conduisant alors à la cristallisation d'apatite. Cet effet n'est pas constaté pour les autres alcalino-terreux.

D'autre part, certains éléments n'intervenant pas dans la composition des cristaux, influencent la tendance à la cristallisation. Ainsi les platinoïdes tels que RuO_2 ou Pd , éléments quasi-insolubles dans le réseau vitreux, servent de sites de nucléation aux cristaux de manière générale et plus particulièrement à l'apatite (Chouard, 2011; Delattre, 2014; Orlhac, 1999).

Le molybdène joue également un rôle sur la cristallisation des apatites dans le verre nucléaire selon Chouard (2011). En effet, lorsque celui-ci est proche ou au-dessus de sa limite de

solubilité dans le verre, la cristallisation initiale de cristaux d'apatites appauvrit localement la matrice résiduelle en éléments constitutifs de cette phase (en particulier en Nd). Ceci a pour conséquence d'abaisser les limites de solubilité du molybdène dans ces zones, conduisant à la nucléation de sphérules de molybdates ou à des phénomènes de séparation de phase servant par la suite de sites de nucléation à l'apatite. Ces phénomènes ont alors pour effet de favoriser la cristallisation de la phase apatite dans le verre nucléaire.

D'après l'étude de Bardez (2004), le caractère peralumineux ou peralcalin du verre joue un rôle essentiel sur la cristallisation de l'apatite riche en Nd. Ce caractère est représenté par le rapport des concentrations $R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]$. Lorsque $R > 50 \%$, le verre est dit peralcalin et contient un excès de compensateurs de charge (Na^+ et Ca^{2+}) par rapport à l'alumine (cas des verres nucléaires). Dans le cas où $R < 50 \%$, le verre est dit peralumineux et possède donc un défaut de compensateur de charges par rapport à l'alumine. Ainsi, dans les verres peralumineux, aucune cristallisation significative n'est détectée tandis que dans les verres peralcalins, la solubilité des terres rares diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine. Cette différence de comportement entre les verres peralcalin et peralumineux s'explique par un environnement autour de la terre rare plus polymérisé dans les verres peralcalins, ce qui a pour effet d'accentuer sa tendance à se séparer du mélange en cristallisant des apatites. Ce caractère du verre peralcalin avait déjà été identifié par Li et al. (2000) dans le cas du lanthane.

II.3. Tendence à la cristallisation de la phase apatite selon la terre rare

De nombreux auteurs (Bardez, 2004; Chouard, 2011; Quintas, 2007) constatent que même si les apatites sodiques existent, elles ne se rencontrent que lorsque le calcium est absent de la composition initiale du verre. De plus, leur cristallisation reste très faible. Ainsi, dans les verres nucléaires où Ca et Na cohabitent, seule l'apatite calcique est susceptible de se former.

D'autre part, concernant l'influence de la terre rare sur la cristallisation, Quintas (2007) montre que les cristaux d'apatites apparaissent pour toutes les terres rares hormis Yb et Lu. Par ailleurs, la tendance à la cristallisation de l'apatite dépend très fortement de la nature de la terre rare trivalente introduite dans le verre. En effet, cet auteur constate que, lors d'un refroidissement lent, plus le rayon ionique de la terre rare est proche de celui du calcium, plus la cristallisation de l'apatite sera favorisée. De ce fait, les éléments les mieux incorporés dans la structure de l'apatite et donc favorisant sa cristallisation sont le praséodyme, le néodyme et le samarium (même si son rayon ionique est déjà plus éloigné de celui du calcium) (Figure 26). Ceci explique l'absence d'apatite d'ytterbium ou de lutécium. En effet, ces terres rares aux petits rayons ioniques mais aux forces de champ élevées sont plus fortement liées aux oxygènes non-pontants du réseau vitreux et diffusent donc difficilement pour former des cristaux selon Quintas (2007). D'ailleurs, ces terres rares mais également l'yttrium et l'erbium forment préférentiellement une autre phase de type $Ca_{1-3x}TR_{2x}SiO_3$ incorporant moins de terres rares.

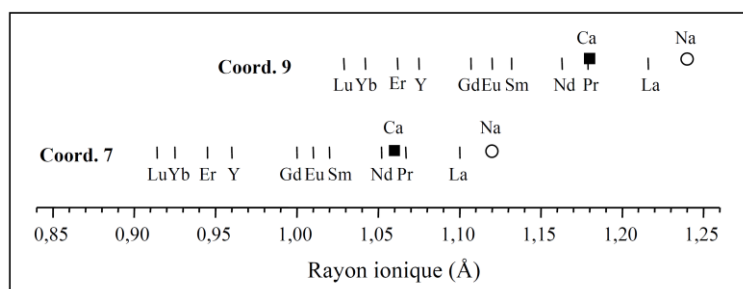


Figure 26 : Comparaison des rayons ioniques des différentes terres rares en coordinence 7 et 9 entre elles et avec ceux du calcium et du sodium – d'après Quintas (2007).

III. Caractéristiques des verres étudiés

Plusieurs verres cristallisant les apatites ont été sélectionnés afin d'étudier la dissolution de cette phase dans différentes conditions. Cette partie présente chacun de ces verres du point de vue de leurs caractéristiques générales dans un premier temps (composition, élaboration, aspects visuel et microscopique, masse volumique, température de transition vitreuse, viscosité, diffraction des rayons X). Celles-ci ont été déterminées au cours de cette thèse à l'aide d'équipements et de protocoles déjà détaillés dans la littérature non reprisés ici. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter Chevreux (2016) et Piovesan (2016). Néanmoins, si besoin, des informations complémentaires sont indiquées en Annexe 2. Dans un second temps, la tendance à la cristallisation est exposée pour chacun de ces verres. Enfin, l'état initial de cristallisation⁶ est également présenté pour chaque verre et l'intérêt de chaque verre vis-à-vis de notre problématique est précisé.

III.1. Le verre S : le verre de référence

III.1.1. Caractéristiques générales du verre S

Le premier verre étudié est un verre peralcalin à 9 oxydes (Tableau 2), version simplifié du verre réel. Il correspond au verre S étudié par Delattre (2014) dans lequel les colorants (Fe, Ni, Co) ont été enlevés pour permettre une observation plus aisée au microscope optique en lumière transmise. Ces éléments sont considérés sans impact significatif sur les propriétés de cristallisation / dissolution des apatites. Ce verre est nommé pour la suite verre S et constitue notre verre de référence. Il est à noter que dans ce verre, la seule terre rare présente est le néodyme. Les caractéristiques du verre S (élaboration, aspects macroscopique et microscopique, densité, T_g , viscosité) sont présentées dans le Tableau 5.

⁶ La notion d'état initial de cristallisation consiste à favoriser les phénomènes de nucléation – croissance des cristaux par le choix des conditions de cristallisation (durée, température, mode isotherme des traitements thermiques). Ces dernières sont pénalisantes par rapport au cas réel et ne sont donc pas représentatives du cycle thermique nucléaire.

Oxydes	Théorie % mol.	Théorie % mass.	Fluorescence X % mass.
SiO ₂	54,98	49,18	48,98
B ₂ O ₃	14,93	15,48	15,69
Na ₂ O	11,49	10,6	9,99
CaO	5,17	4,32	4,35
Nd ₂ O ₃	1,54	7,71	7,76
Al ₂ O ₃	3,58	5,44	5,48
ZrO ₂	1,36	2,49	2,45
ZnO	2,19	2,66	2,98
Li ₂ O	4,74	2,11	2,27
Fe ₂ O ₃	-	-	0,04

Tableau 2 : Compositions théoriques et mesurée par fluorescence X (Annexe 2) du verre S en pourcentages massique et molaire. Une très légère pollution au fer est observée.

III.1.2. Caractéristiques de la cristallisation dans le verre S

La cristallisation dans ce verre a fait l'objet d'une étude approfondie en mode isotherme (de 600°C à 925°C) pour différentes durées de traitement thermique (1 h à 120 h) par Delattre (2014). Ainsi, trois phases cristallines différentes sont rencontrées dans ce verre :

- des aluminosilicates entre 660°C et 775°C ;
- des silicates de calcium entre 660°C et 775°C ;
- des silicates de terres rares de structure apatite entre 620°C et 900°C.

Ainsi, dans la gamme [800°C – 900°C], seules les apatites cristallisent sous la forme de prismes hexagonaux creux ou pleins (Figure 27). Cette morphologie prismatique à base hexagonale est l'habitus naturel de l'apatite (Sicco, 2003). D'autre part, la fraction cristalline surfacique maximale atteinte lors des expériences de nucléation / croissance est d'environ 2,8 % surfacique après un traitement thermique à 800°C pendant 120 h.

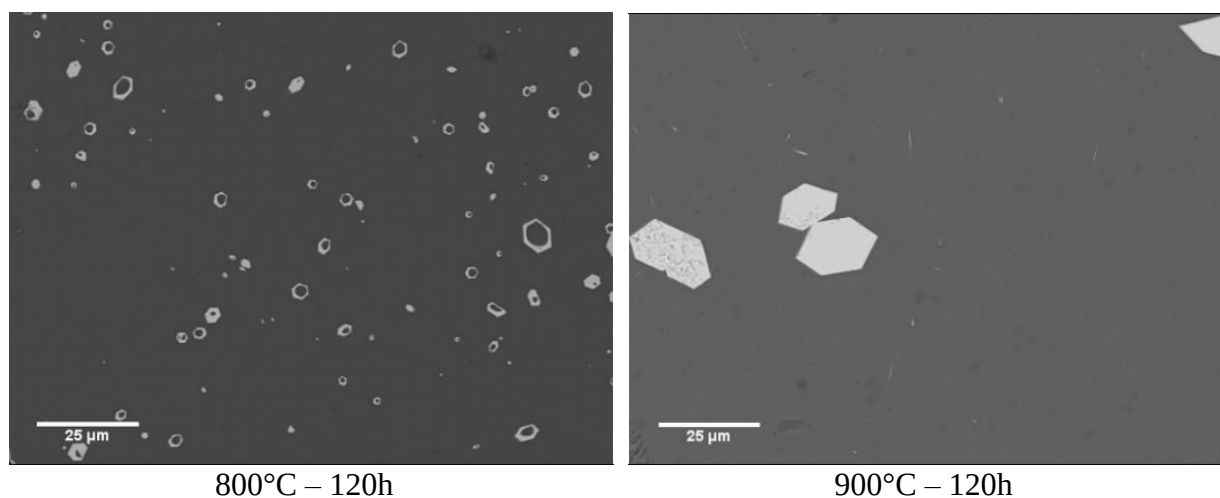


Figure 27 : Morphologie des apatites dans le verre S à 800°C et 900°C traité pendant 120 h – images MEB tirées de Delattre (2014).

III.1.3. Le verre S cristallisé ou verre S-Cr

Le verre S étant un verre homogène, celui-ci a préalablement subi un traitement thermique de nucléation / croissance visant à faire apparaître les apatites décrites dans le paragraphe précédent pour *in fine* étudier leur dissolution. Pour cela, la température et la durée du traitement de cristallisation sont fixées de telle sorte à :

- éviter la cristallisation d'autres phases cristallines afin de simplifier l'étude de la dissolution ;
- maximiser la fraction cristalline afin de se situer dans le cas le plus défavorable,
- atteindre les équilibres chimiques entre les cristaux et le liquide.

Pour cela, 100 g de poudre du verre défini dans le paragraphe III.1.1 sont broyés (cf Annexe 2) et traités thermiquement à 820°C pendant 68 h. Dans le but de limiter la volatilisation du bore et du sodium présents dans le verre S (qui apparaît dès 780°C d'après Delorme (1998)), le traitement thermique est effectué en système fermé à l'aide de creusets en alumine renversés et scellés par de la fritte de verre (voir Figure 28). L'ensemble est introduit et sorti à chaud du four à moufle. Le verre partiellement cristallisé obtenu, renommé pour la suite « verre S-Cr » est ensuite caractérisé à l'aide de différentes techniques.

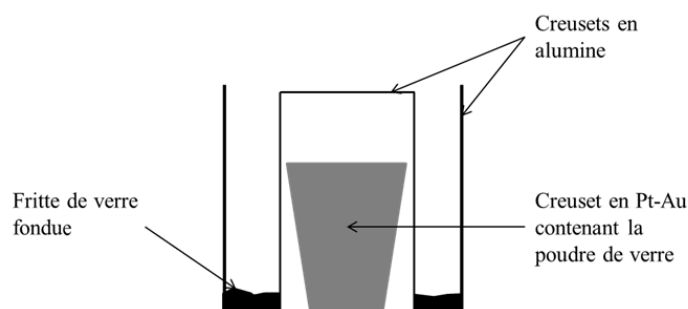


Figure 28 : Système mis en place pour effectuer le traitement thermique de nucléation-croissance sur le verre S. Le creuset en Pt-Au contenant la poudre de verre est enfermé à l'aide de deux creusets en alumine emboîtés. La fritte de verre, disposée à la base, va fondre avec l'augmentation de la température, scellant ainsi le système.

La Figure 29 présente l'apparence macroscopique du verre S-Cr. Visuellement, celui-ci apparaît opaque et bleu / violet (selon l'environnement lumineux). L'analyse du diffractogramme sur la poudre de verre révèle la présence uniquement de la phase cristalline apatite⁷. Néanmoins, deux populations distinctes d'apatites sont visibles (Figure 30). La première correspond à des cristaux hexagonaux creux ou pleins dont la taille est supérieure ou égale à 5 µm. La seconde population est constituée de cristaux de taille inférieure à 3 µm et dont la morphologie, bien qu'elle soit difficile à distinguer, semble correspondre à des baguettes hexagonales. Cette dernière classe est probablement apparue lors du refroidissement du système fermé. En effet, bien que le système ait été sorti à chaud du four soit à une vitesse théorique de refroidissement de l'ordre de 100°C à 200°C par minute, celle-ci a été probablement plus lente au cœur du verre du fait de l'enceinte formée par les creusets en

⁷ Fiche JCPDS 00-028-0228.

alumine. En effet, avant de refroidir le verre, l'enceinte doit d'abord refroidir. De ce fait, des cristaux d'apatites se sont formés sans pour autant pouvoir avoir le temps de croître.



Figure 29 : A gauche, photographie du verre S-Cr. A droite, image MEB en électrons rétrodiffusés du verre S-Cr où les apatites (en gris clair) présentent une variété de taille.

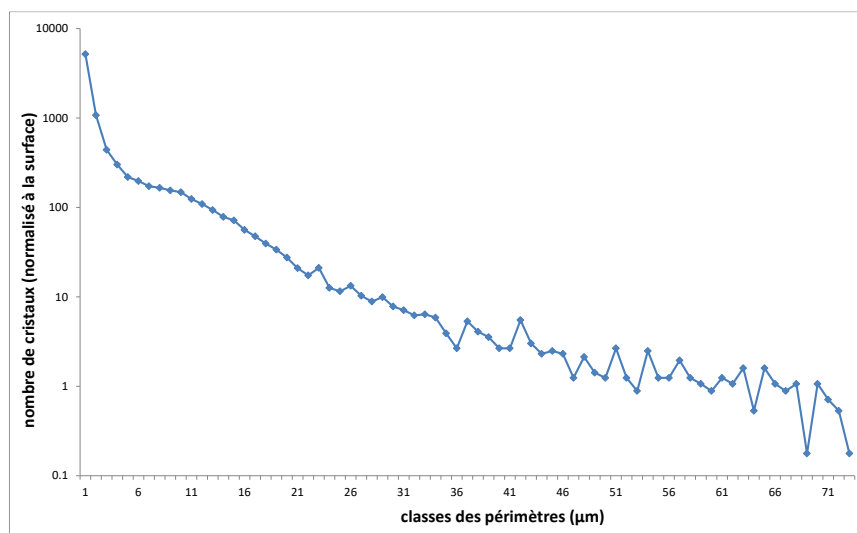


Figure 30 : Distribution de la taille des particules du verre S-Cr (échelle logarithmique) obtenue par traitement d'images.

Les compositions des apatites et du verre résiduel obtenues par microsonde (conditions d'acquisition détaillées dans chapitre 3, § II.2.3) sont présentées dans le Tableau 3. Le verre résiduel est appauvri en Nd_2O_3 par rapport au verre parent non cristallisé tandis que cela est plus modéré pour SiO_2 et CaO . Les paramètres de maille et la stœchiométrie de ces apatites ont été déterminés par DRX et affinement de Rietveld en supposant la structure silicatée $(\text{SiO}_4)_6$ stœchiométrique. Ainsi, les paramètres de maille de la phase cristalline apatite sont $a = b = 9,5259 \text{ \AA} \pm 0,0016$ et $c = 7,0086 \text{ \AA} \pm 0,0013$ avec la stœchiométrie suivante $\text{Ca}_{2,3 \pm 0,2}\text{Nd}_{7,1 \pm 1,3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ces apatites possèdent donc un excès de calcium comme constaté fréquemment dans la littérature (Fahey et al., 1985).

Oxydes	Composition apatites		Composition verre résiduel	
	% mass.	% mol.	% mass.	% mol.
SiO₂	20.83	47.30	52.35	57.62
B₂O₃	1.68	3.29	12.67	12.04
Na₂O	<1	-	11.56	12.34
CaO	9.50	23.10	4.33	5.11
Nd₂O₃	64.92	26.32	5.00	0.98
Al₂O₃	<1	-	5.71	3.70
ZrO	<1	-	2.43	1.31
ZnO	<1	-	2.75	2.23
Li₂O	-	-	2.11	4.67

Tableau 3 : Compositions respectives des apatites et du verre résiduel obtenues par microsonde.

D'un point de vue quantitatif, l'état de cristallisation de ce verre a été caractérisé par mosaïque d'images MEB couplée à de l'analyse d'images. Cette méthode détaillée dans la partie III.2 du chapitre 3 permet d'obtenir la fraction surfacique des cristaux (surface totale occupée par les cristaux rapportée à la surface totale de l'échantillon analysé) et le périmètre moyen. Les caractéristiques du verre S-Cr sont regroupées dans le Tableau 4. Notons que la fraction surfacique de cristaux a été estimée à $2,15 \pm 0,26$ %.

Fraction cristalline surfacique	2,15 %
Périmètre moyen	4,37 μm
Périmètre moyen GC (particules $<1\mu\text{m}^2$ exclues)	13,22 μm

Tableau 4 : Caractéristiques obtenues par MEB couplé à de l'analyse d'images des cristaux du verre S-Cr. L'ensemble des particules est considéré pour le périmètre moyen alors que dans le cas du périmètre moyen GC (Grands Cristaux), seuls les périmètres des cristaux $> 1 \mu\text{m}^2$ sont considérés.

C'est donc à partir de ce verre S-Cr que toutes les expériences de dissolution des apatites seront effectuées. L'étude dans ce verre nous permettra de caractériser précisément la dissolution des apatites dans un système simplifié considéré comme un analogue du verre réel, hors de toute interaction avec d'autres phases cristallines.

Tableau 5 : Tableau regroupant les caractéristiques générales de chacun des verres étudiés : le verre simple S, le verre complexe C et le verre riche en Nd.

Caractéristiques	Verre S	Verre C	Verre Nd
Méthodologie d'élaboration ¹	St-Gobain	St-Gobain	St-Gobain
Quantité de verre élaboré (g)	800	800	800
Aspect :			
- macroscopique	- translucide, bleu/violet, homogène	- translucide, noir verdâtre, homogène	- translucide, rose/violet, homogène
- microscopique ²	- homogène, microbilles d'Ag localement (pollution)	- homogène	- homogène
Masse volumique ³ (g.cm ⁻³)	2,693	2,794	3,226
Température de transition vitreuse Tg ³ (°C)	536 ± 6	529 ± 6	594 ± 6
Viscosité³ :			
- gamme de températures où la viscosité est mesurée	- 870°C – 1250°C	- 850°C – 1250°C	- 1100°C – 1250°C
- loi VFT ¹ ?	- Oui	- Oui	- Oui pour T ≥ 1125°C
- viscosité (dPa.s) dans la gamme de températures d'intérêt	- [3404 – 1104] pour [870°C – 930°C]	- [4591 – 1561] pour [850°C – 930°C]	- [16 – 12] pour [1170°C – 1200°C]

¹ cf. Annexe 2² Caractérisation microscopique effectuée à l'aide du MEB Zeiss Supra 55 à canon d'émission FEG (tension d'accélération de 15 keV) et équipé d'un analyseur EDX Brucker situé au CEA Marcoule.³ cf. Chevreux (2016) et Piovesan (2016)

III.2. Le verre C

III.2.1. Caractéristiques générales du verre C

La seconde composition de verre étudiée est un verre sodo-borosilicaté peralcalin dit complexe à 29 oxydes sans platinoïdes (Tableau 6), nommé pour la suite « verre C ». Ce verre correspond au verre C étudié par Delattre (2014) sans platinoïdes. Ce verre, proche du verre nucléaire élaboré à la Hague, contient 7 terres rares, à savoir Nd, La, Ce, Pr, Sm, Eu et Gd. Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 5.

Oxydes	% mass.	% mol.
SiO ₂	45,57	53,36
B ₂ O ₃	13,70	13,85
Na ₂ O	9,36	10,62
CaO	3,91	4,91
Al ₂ O ₃	4,25	2,93
P ₂ O ₅	0,22	0,11
Fe ₂ O ₃	2,98	1,32
MoO ₃	2,22	1,09
ZrO ₂	2,79	1,59
ZnO	2,39	2,06
Li ₂ O	2,00	4,70
SrO	0,40	0,27
Y ₂ O ₃	0,25	0,08
Nd₂O₃	3,51	0,73
La ₂ O ₃	0,62	0,13
Ce ₂ O ₃	1,23	0,26
Pr ₂ O ₃	0,67	0,14
Sm ₂ O ₃	0,42	0,08
Eu ₂ O ₃	0,08	0,012
Gd ₂ O ₃	0,15	0,03
Autres oxydes	3,69	1,72
ΣTR₂O₃	6,68	1,38

Tableau 6 : Composition théorique de verre C en pourcentages massique et molaire.

III.2.2. Caractéristiques de la cristallisation au sein du verre C

La cristallisation de ce verre en présence de platinoïdes est présentée par Delattre (2014). Ainsi, d'après le paragraphe II.2, il est probable que dans le système étudié ici, la cristallisation soit légèrement différente du fait de l'absence des platinoïdes qui servent de sites de nucléations. Néanmoins, l'étude de Delattre (2014) indique que les phases cristallines susceptibles de se former dans ce verre après traitement thermique sont :

- entre 620°C – 900°C : des molybdates de calcium CaMoO₄ ou powellite où Nd et Sr peuvent entrer dans la structure par substitution (environ 1 % atomique) ;

- entre 680°C – 840°C : les silicates de terres rares de structure apatite du type $\text{Ca}_3\text{Nd}_7(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}_2$ où Y, La, Ce et Pr peuvent entrer dans la structure de l'apatite par substitution de Nd ;
- entre 775°C – 900°C : les oxydes mixtes de Ce/ZrO₂ ou cérianite. Cette phase, présente dans des proportions très faibles, est principalement observée aux interfaces verre/air.

Ainsi, au vu des domaines de cristallisation de chaque phase, la cristallisation d'apatite conduit systématiquement à la cristallisation de powellite en parallèle.

Concernant les caractéristiques de l'apatite dans ce verre, cette phase cristalline se présente sous la forme de prismes hexagonaux. Ceux-ci sont généralement creux en dessous de 800°C et pleins au-dessus. La fraction cristalline surfacique maximale atteinte est obtenue après traitement thermique à 750°C – 775°C de 120 h et est estimée à environ 1,8 % (Delattre, 2014).

Concernant les caractéristiques de la powellite cristallisant selon une maille tétragonale, ces cristaux ont des morphologies de dendrites en croix de Malte dans la gamme 620°C – 800°C et sous la forme d'amas et de bipyramides à base carré au-delà de 800°C (Figure 31). Par ailleurs, cette dernière morphologie semble être la morphologie d'équilibre de la powellite. La fraction cristalline surfacique maximale atteinte est de 2,3 % après un traitement thermique de 120 h à 700°C (Delattre, 2014).

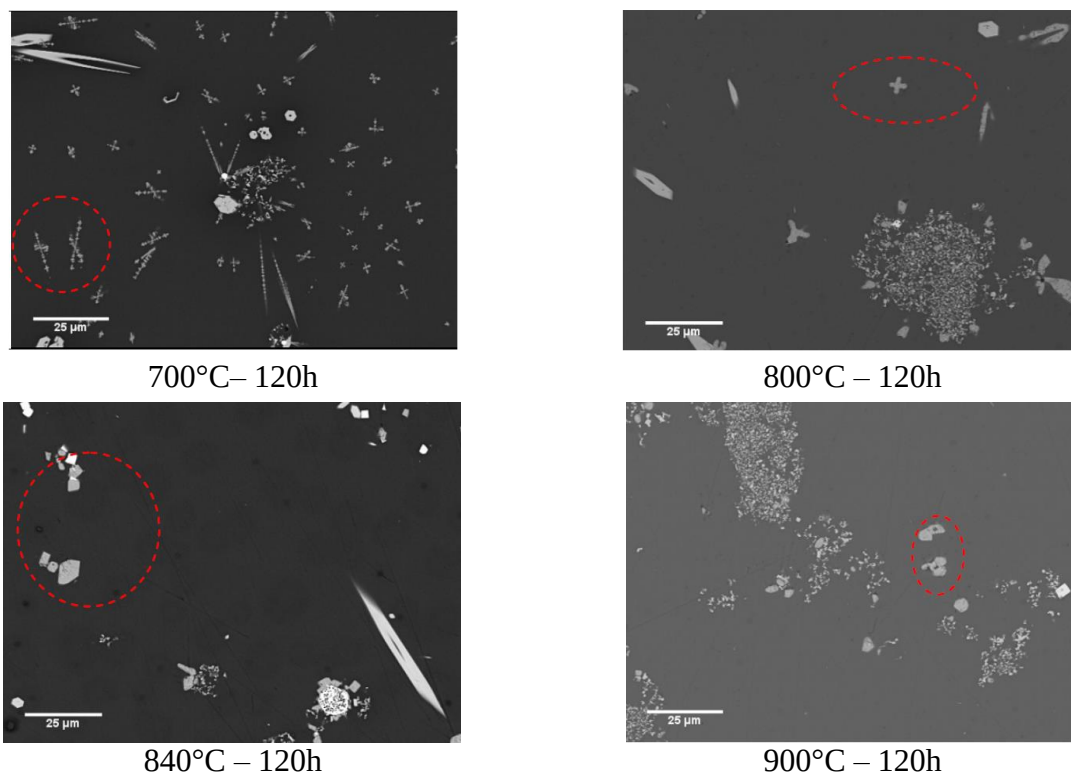


Figure 31 : Morphologies des cristaux de powellite (cristaux entourée en pointillés rouge) dans le verre C étudié en fonction de la température pour une durée de traitement thermique de 120 h – images MEB tirées de Delattre (2014).

III.2.3. Le verre C cristallisé ou verre C-Cr

De la même manière que pour le verre S, il est nécessaire de définir l'état initial de cristallisation du verre C. Par ailleurs, dans ce verre, la cristallisation de la powellite parallèlement à l'apatite est inévitable. Ceci permettra d'étudier :

- 1) la dissolution des apatites en présence d'une autre phase,
- 2) la dissolution d'une autre phase, ici la powellite.

Le traitement thermique de nucléation – croissance est effectué en mode isotherme à 800°C pendant 48 h. Cette température se situe proche des températures où la fraction cristalline maximale est atteinte et la morphologie correspond à des prismes hexagonaux plus ou moins creux. Concernant la powellite, à cette température, la morphologie bipyramidée à base carrée est attendue et la fraction cristalline est de l'ordre de 1 % surfacique d'après les données de Delattre (2014).

Ce traitement thermique de nucléation – croissance est effectué sur 10 g de poudre du verre C. en système fermé selon le protocole détaillé au paragraphe III.1.3. Le verre est introduit dans le four chaud et le système est sorti à chaud et refroidi à l'air libre. Le verre final obtenu, renommé pour la suite « verre C-Cr » est caractérisé à l'aide de différentes techniques.

Macroscopiquement, ce verre C-Cr est opaque et de couleur verdâtre (Figure 32). Microscopiquement, le verre présente deux populations de cristaux (Figure 33). La première correspond à des cristaux dont la taille est supérieure à 5 μm . La seconde population de cristaux correspond à des cristaux de taille inférieure ou égale à 3 μm . Des pointés EDS qualitatifs indiquent que les cristaux de cette seconde classe sont enrichis en Ca et Mo et correspondent donc aux cristaux de powellite, alors que les cristaux de la première classe sont enrichis en TR, Ca et Si indiquant que ce sont des apatites.



Figure 32 : Photographie du verre C-Cr.

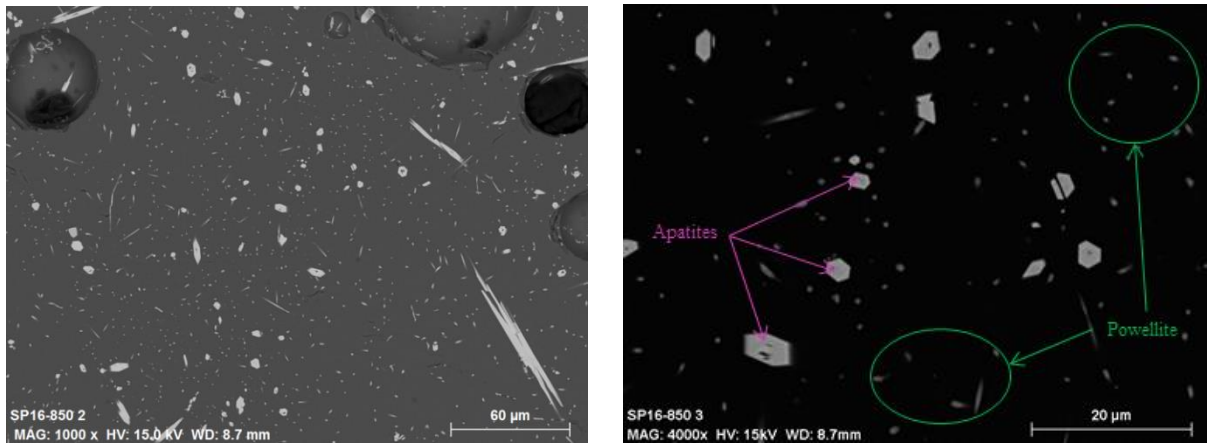


Figure 33 : Verre C-Cr (TT800°C – 48h) vu au MEB en électrons rétrodiffusés à deux grandissements différents : à gauche $\times 1000$ et à droite $\times 4000$. Deux distributions de taille des cristaux sont visibles. Ces deux classes correspondent à deux phases différentes comme on peut le voir sur l'image de droite où les paramètres de contraste et brillance ont été forcés.

Les compositions de la phase cristalline apatite et du verre résiduel sont caractérisées par microsonde (cf chapitre 3, § II.2.3) et sont présentées dans le Tableau 7. La composition de la phase powellite n'a pas pu être déterminée précisément du fait de la taille des cristaux. Comme attendu, toutes les terres rares sont incorporées dans la structure de l'apatite même si la principale est le néodyme. De ce fait, le verre résiduel est appauvri en toutes ces terres rares par rapport au verre initial (cf. Tableau 6).

Oxydes	Composition apatites		Composition verre résiduel	
	% mass.	% mol.	% mass.	% mol.
SiO ₂	20,35	43,73	48,92	55,96
B ₂ O ₃	2,17	4,02	12,76	12,60
Na ₂ O	<1	-	9,93	11,01
CaO	11,90	27,40	3,33	4,08
Al ₂ O ₃	<1	-	4,56	3,07
P ₂ O ₅	1,55	1,41	0,05	0,02
Fe ₂ O ₃	<1	-	3,11	1,34
MoO ₃	<1	-	0,98	0,47
ZrO ₂	<1	-	2,95	1,65
ZnO	<1	-	2,81	2,37
Li ₂ O	-	-	2,00	4,60
SrO	<1	-	0,36	0,24
Y ₂ O ₃	1,13	0,65	0,27	0,11
Nd ₂ O ₃	30,50	11,70	2,41	0,49
La ₂ O ₃	3,72	1,47	0,42	0,09
Ce ₂ O ₃	10,93	4,30	1,11	0,23
Pr ₂ O ₃	6,82	2,67	0,51	0,11
Sm ₂ O ₃	2,68	0,99	0,27	0,05
Eu ₂ O ₃	1,52	0,56	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	3,07	1,09	0,05	0,01
Autres oxydes	<1	-	3,44	1,48

Tableau 7 : Compositions obtenues par microsonde de la phase cristalline apatite et du verre résiduel dans le verre C-Cr présentées en % mass. et % mol.

Par ailleurs, la structure de chacune des phases est obtenue par DRX associée des affinements de Rietveld. Pour la phase apatite, les paramètres de maille sont $a = b = 9,5119 \text{ \AA} \pm 0,0031$ et $c = 6,9894 \text{ \AA} \pm 0,0029$ et la stœchiométrie est déterminée en supposant la structure silicaté (SiO₄)₆ stœchiométrique à Ca_{1,1±0,1}Pr_{8,9±1,3}(PO₄)(SiO₄)₅O₂ en moyennant l'ensemble des terres rares par le praséodyme. Concernant la phase powellite, les paramètres de maille⁸ sont $a = b = 5,2484 \text{ \AA} \pm 0,0016$ et $c = 11,5133 \text{ \AA} \pm 0,0056$ et la stœchiométrie est déterminée en supposant la structure silicaté MoO₄ stœchiométrique à Ca_{0,86±0,02}Pr_{0,14±0,02}MoO₄ et en moyennant l'ensemble des terres rares par le praséodyme.

La quantification de la proportion de chaque phase est mesurée à l'aide d'une mosaïque d'images MEB associée à du traitement d'image (voir méthode partie III.2 du chapitre 3). Les fractions cristallines surfaciques de cristaux d'apatite et de powellite sont ainsi estimées respectivement à $2,04 \pm 0,24 \%$ et $1,58 \pm 0,19 \%$. Le périmètre moyen pour chaque phase est également estimé et présenté dans le Tableau 8. Les caractéristiques de l'apatite dans ce verre sont très proches de celles du verre S-Cr dans le cas où la population de taille inférieure à

⁸ La powellite appartenant au système tétragonal (groupe d'espace I4₁/a), a comme paramètres de maille théorique $a = b = 5,226 \text{ \AA}$ et $c = 11,430 \text{ \AA}$. (fiche JCPDS 29-3251).

1 μm est exclue⁹. Ceci indique donc que le verre S est un bon analogue simplifié du verre C concernant le comportement à la cristallisation des apatites.

	Apatites	Powellite
Fraction cristalline surfacique	2,04 %	1,58 %
Périmètre moyen	10,71 μm	3,07 μm

Tableau 8 : Récapitulatif des caractéristiques des cristaux d'apatite et de powellite dans le verre C-Cr obtenues par MEB associé à du traitement d'image.

C'est à partir de ce verre C-Cr que l'ensemble des expériences de dissolution sera effectué. A l'aide de cette étude, la dissolution des apatites dans un système complexe proche du cas réel pourra être appréhendée et comparée aux données obtenues avec le verre S sélectionné. Cela permettra, entre autre, de valider le système référence et de tester le modèle sur un autre système. De plus, la présence d'une autre phase cristalline dans le verre C-Cr offre la possibilité d'étudier la dissolution de cette autre variété de cristaux mais également d'observer d'éventuelles interactions entre les deux phases cristallines lors de leur dissolution respective.

III.3. Le verre Nd

III.3.1. Caractéristiques générales du verre Nd

Le troisième verre étudié au cours de cette thèse est un verre à 5 oxydes dont les compositions théorique et mesurée par fluorescence X (Annexe 2) après élaboration sont présentées dans le Tableau 9 et dans lequel une seule terre rare est présente, le néodyme. Ce verre est choisi volontairement du fait de son éloignement du cas réel. D'une part, il ne présente pas d'aluminium dans sa composition. De plus, il est également très riche en terres rares ($\text{Nd}_2\text{O}_3 = 33,21\%$ mass. mesuré) par rapport aux deux autres compositions étudiées où la somme des terres rares se situe autour de 7 % mass. (6,68 % mass. pour le verre C et 7,76 % mass. pour le verre S). Ce verre est nommé « verre Nd ». Les caractéristiques de ce verre sont présentées dans le Tableau 5.

Oxydes	Théorie % mol.	Théorie % mass.	Fluorescence X % mass.
SiO_2	51,5	36,9	37,08
B_2O_3	16,6	13,8	13,56
Na_2O	16,6	12,3	11,18
CaO	7,4	4,9	4,84
Nd_2O_3	8,0	32,1	33,21

Tableau 9 : Compositions théorique et mesurée du verre Nd.

⁹ Pour rappel, la population de cristaux de taille inférieure à 1 – 3 μm dans le verre S-Cr est supposée apparue lors du refroidissement des 100 g. Ici, comme le traitement de cristallisation n'a impliqué que 10 g de verre C, le refroidissement a probablement été plus rapide et ne permettant pas la germination de nouveaux cristaux d'apatite.

III.3.2. Caractéristiques de la cristallisation dans le verre Nd

Des données issues de Nicoleau (2016) indiquent que la phase cristalline présente dans ce verre est l'apatite du type $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. De plus, au sein de ce verre, la cristallisation est un processus très rapide mais également conséquent puisque que la fraction cristalline surfacique atteint près de 30 % après 15 min de traitement thermique à 800°C (Figure 34). Les morphologies observées par Nicoleau (2016) sont des petits polyèdres ou encore des « fleurs » à 6 branches (voir Figure 35).

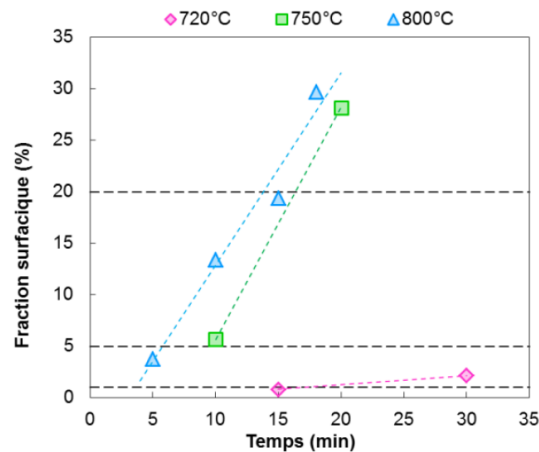


Figure 34 : Evolution de la fraction cristalline surfacique d'apatites dans le verre Nd au cours du temps en fonction de la température – d'après Nicoleau (2016).

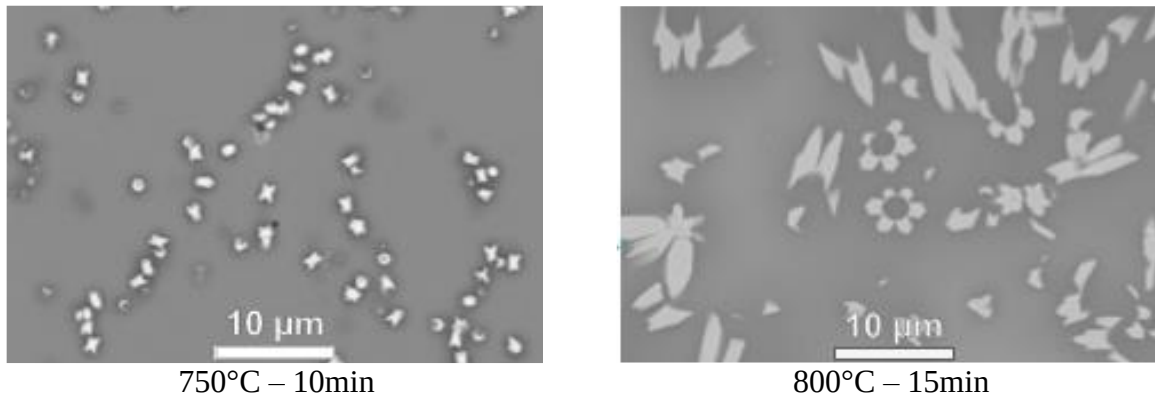


Figure 35 : Morphologies des apatites rencontrées dans le verre Nd en fonction de la température et de la durée du traitement thermique – d'après Nicoleau (2016).

Afin de mieux connaître la cristallisation des apatites dans ce verre (évolution des morphologies et de la fraction cristalline), nous avons réalisé une étude en mode isotherme à 720°C, 750°C, 800°C, 900°C et 1000°C pour des traitements thermiques de 24 h. Le protocole pour mener cette étude est détaillé en Annexe 3.

Ainsi, quelle que soit la température, la fraction cristalline est conséquente et elle varie entre 10 % et 30 % surfacique selon les températures (Tableau 10). D'autre part, les morphologies rencontrées sont (Figure 36) :

- Pour $T < 900^\circ\text{C}$, morphologies dendritiques types fleur à 6 branches ;

- Pour $T \geq 900^{\circ}\text{C}$, morphologies classiques de prismes hexagonaux creux ou pleins.

Températures ($^{\circ}\text{C}$)	Fractions cristallines d'apatite après 24h de traitement thermiques (% surf)
720	29,6
750	27,1
800	19,5
900	18,9
1000	12,6

Tableau 10 : Fractions cristallines de cristaux d'apatites dans le verre Nd après 24h de traitement thermique pour différentes températures.

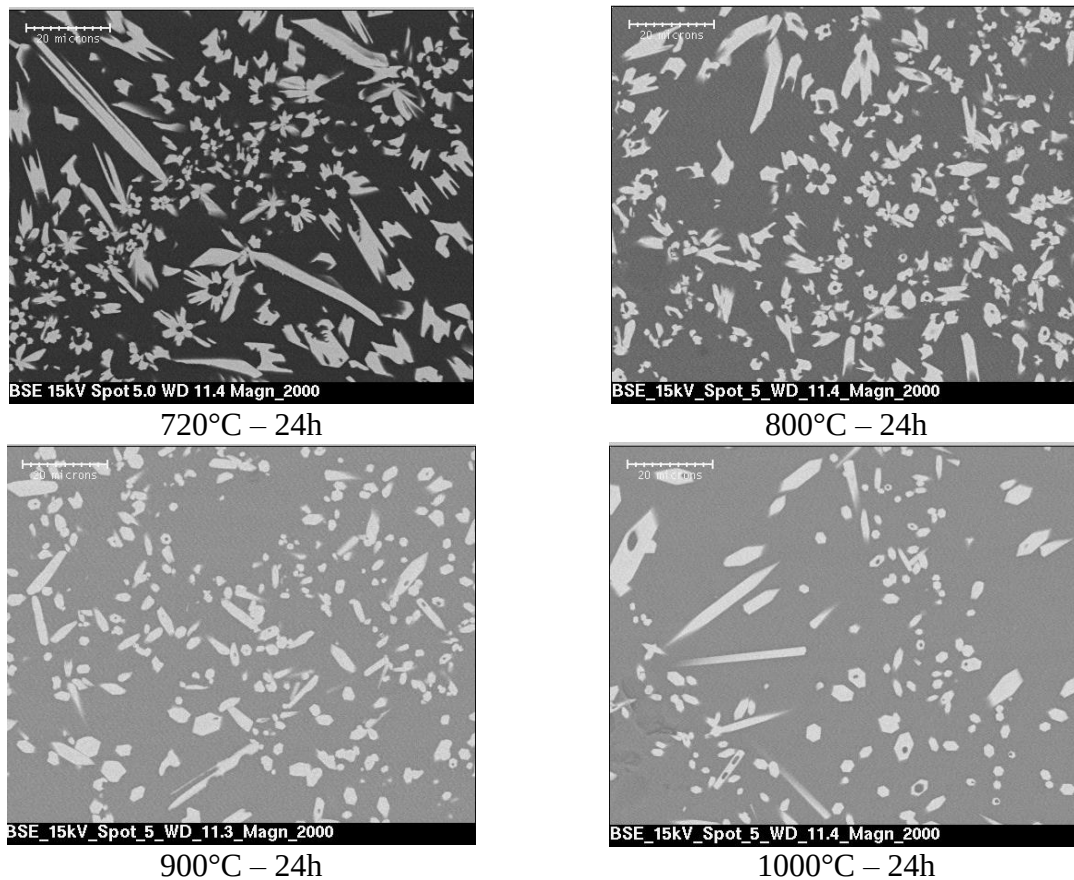


Figure 36 : Images MEB en électrons rétrodiffusés présentant les morphologies des apatites selon la température pour une durée de traitement thermique fixée à 24h.

En résumé, la cristallisation des apatites dans ce verre s'effectue dans la gamme $720^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$. Ces apatites se présentent sous la forme de dendrites pour les températures les plus basses, évoluant vers des morphologies d'équilibre de prismes hexagonaux aux plus hautes températures. Les fractions de cristallisation atteints dans ce verre sont par ailleurs très conséquentes : entre 12 % et 30 % surfacique contre 2 % surfacique environ pour les deux autres compositions étudiées. De plus, il apparaît que cette cristallisation est rapide puisqu'en 15 minutes, même pour des températures relativement basses, 1 à 5% surfacique de cristaux se sont formés.

III.3.3. Le verre Nd cristallisé ou verre Nd-Cr

Comme pour les deux verres précédents, l'état initial de cristallisation du verre Nd doit être défini. Au vu du comportement à la cristallisation décrit précédemment, le traitement thermique de nucléation – croissance est effectué à 900°C pendant 120 h. A cette température, la fraction cristalline est de l'ordre 19 % surfacique et la morphologie des apatites correspond à la forme classique de prismes hexagonaux, telle qu'elle est rencontrée dans les deux autres verres étudiés.

Dans ce verre, la volatilité de certains éléments (B, Na) est apparue particulièrement critique à haute température et/ou sur de longues durées de traitement thermique (voir chapitre 3, § II.1.2). De ce fait, le traitement thermique de nucléation – croissance est effectué dans un système totalement fermé à l'aide d'une capsule en platine soudée à l'arc à chaque extrémité (voir Figure 37). Cette capsule est obtenue après découpe d'un tronçon de 2,5 cm de tube en platine de 1 cm de diamètre. Environ 1,8 gramme de poudre du verre Nd est introduit dans la capsule. Celle-ci est ensuite introduite à chaud dans le four et la trempe est effectuée à l'eau afin de figer au plus vite ce verre pour éviter de nouvelles cristallisations au refroidissement. Le verre cristallisé obtenu, renommé « verre Nd-Cr » est ensuite caractérisé.



Figure 37 : Photographie de la capsule utilisée afin de faire cristalliser à 900°C pendant 120 h le verre Nd.

Macroscopiquement, ce verre Nd-Cr est opaque, de couleur bleue / violet à la lumière naturelle et vésiculé. Microscopiquement, l'allure du verre cristallisé est présentée sur la Figure 38. Les analyses EDS effectuées au MEB ainsi que le diffractogramme acquis par DRX confirment que seule la phase cristalline apatite est cristallisée au sein de ce verre. Les cristaux apparaissent plus ou moins à l'équilibre texturale. Certains se présentent sous la forme de prismes hexagonaux majoritairement pleins tandis que d'autres ont des morphologies principalement dendritiques (Figure 39).

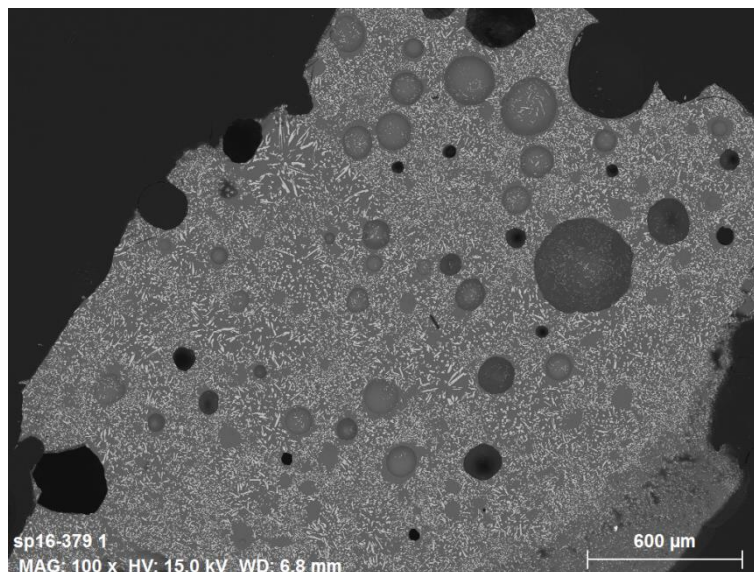


Figure 38 : Image MEB en électrons rétrodiffusés du verre Nd-Cr après traitement thermique à 900°C pendant 120 h.

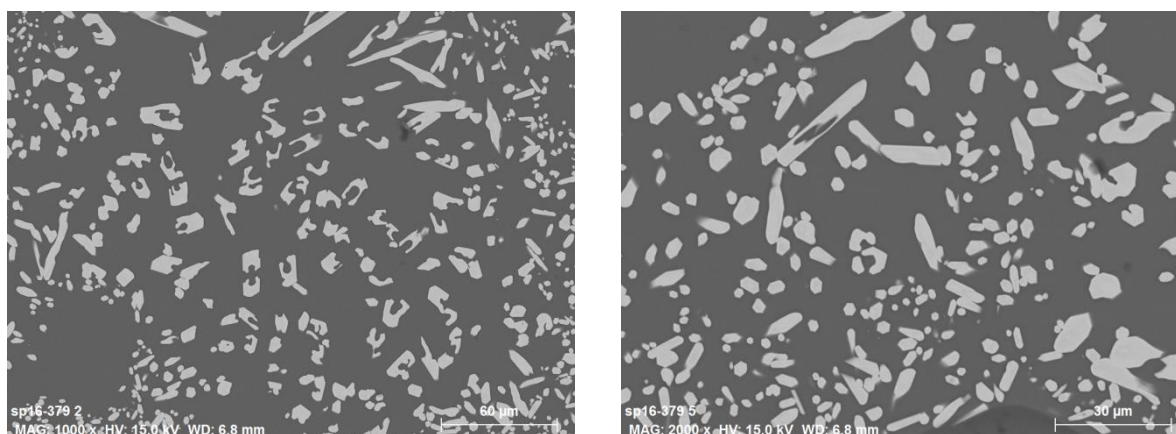


Figure 39 : Images MEB en électrons rétrodiffusés présentant les morphologies des apatites rencontrées dans le verre Nd-Cr après traitement thermique à 900°C pendant 120 h. A gauche, des morphologies dendritiques sont encore visibles alors qu'à droite, des prismes hexagonaux sont essentiellement observés.

Les compositions des apatites et du verre résiduel ont été caractérisées par microsonde électronique (Tableau 11). Il apparaît que le verre résiduel est appauvri en Nd par rapport au verre non cristallisé. Concernant la composition des apatites, les données mesurées indiquent qu'un peu de B et Na semble être incorporé dans la structure des apatites. Cependant, d'après la bibliographie, s'il est possible d'incorporer légèrement du sodium dans les apatites (Bardez, 2004; Chouard, 2011; Quintas, 2007), cela n'a jamais été observé pour le bore. L'analyse en DRX associée à un affinement de Rietveld ne met pas en évidence de B ou Na incorporé. En effet, l'affinement de Rietveld effectué sur le diffractogramme indique la stœchiométrie suivante $\text{Ca}_{2,5\pm0,2}\text{Nd}_{7,5\pm0,8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec les paramètres de maille suivants $a = b = 9,5288 \text{ \AA} \pm 0,007$ et $c = 7,0174 \text{ \AA} \pm 0,0006$. Leur détection par microsonde résulte plus probablement d'une analyse partielle de la matrice vitreuse due à la poire d'interaction des électrons (de l'ordre de 3 µm).

Oxydes	Apatites		Verre résiduel	
	% mass.	% mol.	% mass.	% mol.
SiO ₂	24,43	50,68	45,44	54,17
B ₂ O ₃	3,91	7,01	17,22	17,72
Na ₂ O	2,45	4,92	16,73	19,34
CaO	6,37	14,15	4,12	5,26
Nd ₂ O ₃	62,70	23,25	16,52	3,52

Tableau 11 : Compositions obtenues par microsonde des apatites et du verre résiduel dans le verre Nd-Cr en % mass. et % mol.

La quantification de la fraction cristalline surfacique d'apatite a été obtenue à l'aide d'une mosaïque d'images MEB couplée à de l'analyse d'image (voir méthodologie partie III.2 du chapitre 3). Ainsi, la fraction surfacique occupée par les cristaux est estimée à $18,5 \pm 2,22$ %. Le périmètre moyen de l'ensemble des cristaux est estimé à $18,4 \mu\text{m}$ (Tableau 12).

Fraction cristalline surfacique	18,5 %
Périmètre moyen	$18,4 \mu\text{m}$

Tableau 12 : Récapitulatif des caractéristiques de cristaux d'apatites dans le verre Nd-Cr obtenues par MEB associé à du traitement d'image.

C'est à partir de ce verre Nd-Cr que l'ensemble des expériences de dissolution sera effectué. A travers ce système éloigné du verre réel en terme de composition, de viscosité et de tendance à la cristallisation, la dissolution peut être étudiée en fonction de :

- 1) la fraction cristalline, celle-ci étant de 18,5 % surfacique ici contre environ 2 % dans les deux autres verres étudiés, cela peut avoir un impact sur la dissolution ;
- 2) la composition initiale du verre, d'après le paragraphe II.2, l'aluminium joue un rôle sur la cristallisation de l'apatite et donc son absence dans ce verre peut avoir un impact sur la dissolution.
- 3) la viscosité du verre aux températures d'intérêt pour l'étude de la dissolution, la gamme de viscosité ici est bien plus faible que dans le verre réel, ce qui peut jouer un rôle sur la dissolution des cristaux (cf chapitre 1, § V.2.2).

IV. Détermination de la température de liquidus des apatites dans les verres

IV.1. Définition et techniques de détermination

IV.1.1. Température de liquidus et dissolution

En thermodynamique, la température de liquidus d'un cristal dans un liquide (silicaté ou non) est définie comme la température maximale à laquelle le dernier cristal est à l'équilibre avec ce liquide. En dessous de cette température, les cristaux sont à l'équilibre avec le liquide alors qu'au-dessus, les cristaux sont voués à disparaître. De ce fait, la notion de dissolution est indissociable de celle de la température de liquidus (notée T_{liq}). Elle représente l'état de

stabilité des cristaux dans un liquide et sert donc de référentiel dans les études de dissolution (Chen and Zhang, 2008; Chen and Zhang, 2009; Donaldson, 1976; Donaldson, 1985; Donaldson, 1990; Donaldson and Hamilton, 1987; Kerr, 1995; Kuo and Kirkpatrick, 1985; Shaw, 2000; Shaw, 2004; Shaw, 2012; Shaw and Dingwell, 2008; Shaw et al., 1998; Zhang et al., 1989). Cependant, T_{liq} ne correspond pas à la température à partir de laquelle la dissolution se produit. En effet, un changement de composition, de température ou encore de pression peut rompre l'équilibre du système et le retour à cet équilibre peut nécessiter la cristallisation ou la dissolution de phases cristallines. Ainsi, il peut y avoir dissolution même en dessous de T_{liq} . Ceci est illustré sur la Figure 40 où l'évolution de la fraction cristalline de spinelle à l'équilibre dans un verre borosilicaté d'intérêt nucléaire est présentée en fonction de l'augmentation de la température. Si l'on considère ce système à 800°C, la fraction cristalline à l'équilibre est de l'ordre de 0,05 %. Porter ce système à une température de 1000°C (soit 80°C environ sous T_{liq}) engendre un déséquilibre qui va conduire à une dissolution partielle des cristaux pour atteindre la nouvelle fraction à l'équilibre, à savoir de l'ordre de 0,015 %.

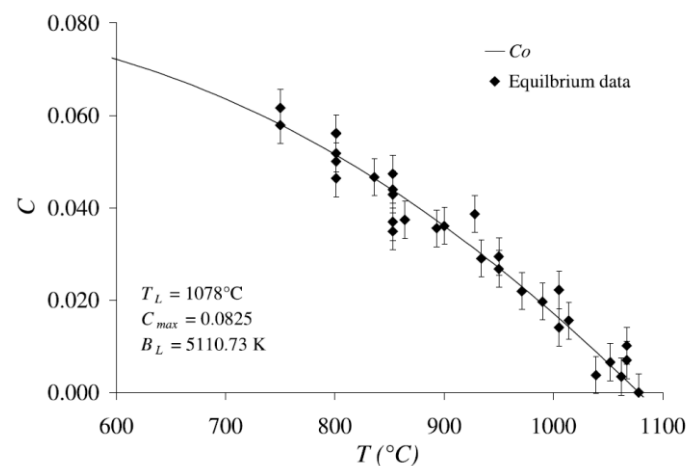


Figure 40 : Fraction à l'équilibre de cristaux de spinelle dans un verre borosilicaté d'intérêt nucléaire en fonction de la température (Alton et al., 2002).

Il est à noter que la température de liquidus est toujours définie pour un système {cristal-liquide}. Ainsi, la T_{liq} des cristaux d'apatite n'est pas la même dans deux verres de compositions différentes. C'est pourquoi, il est essentiel de déterminer la T_{liq} pour chaque système étudié (Chen and Zhang, 2008; Chen and Zhang, 2009; Zhang et al., 1989).

IV.1.2. Techniques de détermination expérimentale de T_{liq} dans les verres fondus

La définition au sens stricte de T_{liq} ne permet pas une détermination simple de celle-ci. Il existe plusieurs techniques expérimentales de détermination de T_{liq} .

Dans les systèmes simples à 2 ou 3 oxydes, les diagrammes de phases sont bien définis et ils permettent de connaître les différents domaines de stabilité des espèces en fonction de la température, de la pression et de la composition du liquide. Dans les systèmes complexes tels que le verre nucléaire, les diagrammes de phases ne sont pas établis du fait du très grand nombre d'éléments intervenant dans la composition du liquide (Rao et al., 1997; Riley et al., 2011). Plusieurs techniques expérimentales peuvent être appliquées pour déterminer T_{liq} d'un

système {cristal-liquide} donné : par DSC (Ferreira et al., 2010), par ATD (Wu and Perepezko, 2000), par traitements isothermiques (Roeder and Emslie, 1970), par traitements en gradient thermique (Grauer and Hamilton, 1950), etc. Dans le domaine des verres nucléaires, Riley et al. (2011) ont testé trois techniques afin d'évaluer la T_{liq} de trois phases (spinelle, zircon et borosilicate de lanthane) dans des liquides borosilicatés.

La première dite du gradient thermique (GT) consiste à introduire le verre étudié dans un four à gradient thermique et à suivre le front de cristallisation en fonction de la température. Si cette méthode présente l'avantage de rapidement déterminer T_{liq} (Grauer and Hamilton, 1950), l'incertitude associée à la mesure est généralement importante (de l'ordre de 15 à 20°C), notamment à cause de la difficulté à calibrer le four (Riley et al., 2011).

La seconde méthode dite de la température uniforme (UT) consiste à chercher par dichotomie la plus basse température pour laquelle, au bout de 24 h de traitement thermique isotherme, la phase cristalline étudiée n'est plus visible.

La troisième et dernière méthode est la méthode dite de l'extrapolation de la phase cristalline (CF). Elle consiste à effectuer des traitements thermiques de 24 h à des températures inférieures à la température de liquidus (présumée) de la phase cristalline. La fraction cristalline (notée C_F) est ensuite estimée (par DRX, traitement d'images, etc.) et représentée en fonction de la température (Figure 41). L'extrapolation de la fraction cristalline à $C_F = 0\%$ donne T_{liq} . Les résultats obtenus avec cette méthode et la méthode UT donnent les mêmes valeurs avec une précision de $\pm 7^\circ\text{C}$ à $\pm 13^\circ\text{C}$ et sont donc jugées fiables par les auteurs. Par ailleurs, chacune d'elle présente un avantage. Ainsi, la méthode CF peut être favorable dans les cas de forte volatilité du verre près de T_{liq} puisque les traitements thermiques s'effectuent à plus basses températures. Concernant la méthode UT, elle est considérée comme celle apportant la meilleure précision (de l'ordre de $\pm 7^\circ\text{C}$).

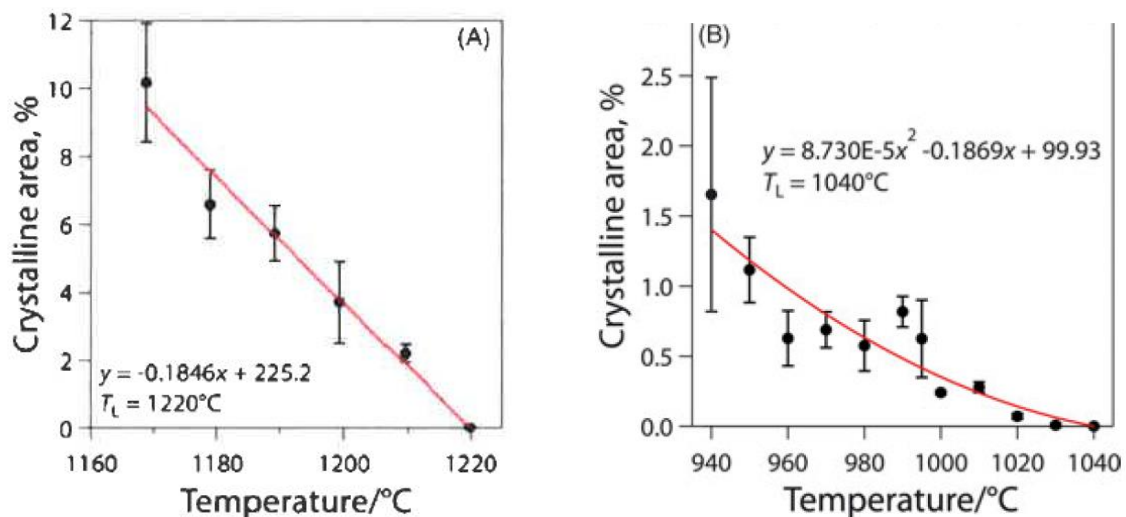


Figure 41 : Exemples de courbes obtenues avec la méthode CF (A) pour des cristaux de borosilicate de lanthane et (B) pour des cristaux de spinelle. On peut voir que l'interpolation n'est pas la même dans les deux cas : selon une loi affine pour (A) et selon une loi polynomiale pour (B) (Riley et al., 2011).

Afin de déterminer expérimentalement les T_{liq} des cristaux dans les verres étudiés au cours de cette thèse, les deux méthodes les plus précises (UT et CF) sont appliquées en système fermé selon le protocole détaillé paragraphe II.1.2 du chapitre 3. Concernant la méthode UT, elle est appliquée avec les mêmes durées de traitements thermiques que dans l'étude de Riley et al. (2011), c'est-à-dire 24 h. Pour la méthode CF, différentes durées inférieures à 24 h sont testées.

IV.2. Détermination des températures de liquidus des cristaux dans les systèmes étudiés

IV.2.1. Criblage de la température de liquidus en système ouvert

Pour le verre S, des études préliminaires de Delattre (2014) ont criblé la T_{liq} des apatites dans la gamme 900°C – 925°C. Cependant, pour les deux autres verres étudiés (verres C et Nd), il n'existe aucune donnée préliminaire permettant de situer à $\pm 25^\circ\text{C}$ la T_{liq} des apatites (et powellite pour le verre C). Or, les expériences de recherche de T_{liq} par l'une ou l'autre des méthodes explicitées auparavant nécessitent l'utilisation de capsule en platine. Afin de réduire le nombre d'expériences et la quantité de platine utilisé, un criblage initial en système ouvert est effectué pour ces deux verres. Ceci permet de connaître les températures de liquidus des cristaux à $\pm 25^\circ\text{C}$.

Ces expériences sont réalisées à l'aide de creusets en Pt-Au d'une contenance de 1 mL dans lesquels 1 gramme de poudre de verre est introduit. Les creusets sont introduits dans le four à chaud pour une durée de traitement thermique d'une heure puis trempés à l'eau. La présence et/ou l'absence de cristaux est vérifiée au microscope optique en lumière transmise. Pour le verre C, étant donné que deux phases cristallines sont présentes, des sections polies sont réalisées en parallèle. La durée de ces expériences a été choisie volontairement très courte (1 heure) afin de limiter la volatilité. Cependant, selon les systèmes, il est possible qu'en 1h de traitement thermique le système n'ait pas atteint l'équilibre. C'est pour cette raison que pour ce criblage, nous n'avons pas cherché à obtenir les T_{liq} avec une précision inférieure à 25°C.

Le principe de ce criblage repose sur la méthode dichotomique détaillée ci-dessous (Figure 42). Le premier niveau de cette dichotomie (noté TT_1) consiste à réduire la gamme de T_{liq} à $\pm 100^\circ\text{C}$. Le second niveau (TT_2) va réduire la gamme à $\pm 50^\circ\text{C}$ tandis que le dernier niveau va permettre d'obtenir T_{liq} à $\pm 25^\circ\text{C}$. Il est possible de descendre à un niveau encore plus bas ($\pm 10^\circ\text{C}$ à 15°C). De cette manière, T_{liq} peut être estimée en une demi-journée.

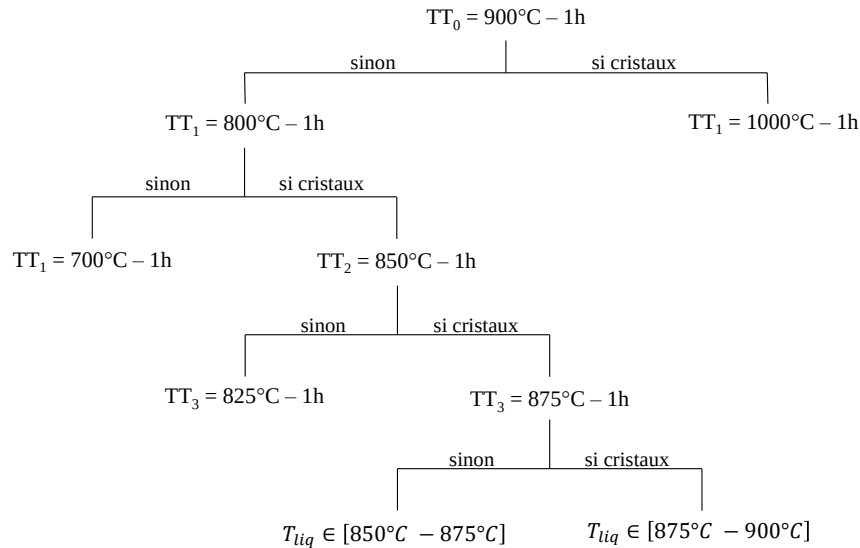


Figure 42 : Illustration des différents niveaux de la dichotomie mise en place afin de cribler à $\pm 25^\circ\text{C}$ T_{liq} des cristaux dans nos verres.

A l'aide de cette méthode, la T_{liq} de l'apatite dans le verre Nd est comprise dans la gamme $[1175^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}]$ et dans le verre C, les T_{liq} de l'apatite et de la powellite se situent toutes les deux dans la gamme $[875^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}]$.

IV.2.2. Application de la méthode dite de la Température Uniforme (UT)

La méthode UT est appliquée à chacun des trois verres étudiés en système fermé pour 24h de traitement thermique. Si possible, les capsules dans ces expériences sont soudées, sinon elles sont repliées deux fois à chaque extrémité. La présence ou non de cristaux est vérifiée sur différents morceaux de verre d'une même expérience par microscopie optique en lumière transmise. Si besoin, des sections polies sont préparées afin d'observer l'échantillon au MEB comme cela est fait pour le verre C du fait de la présence des deux phases cristallines non discriminables au microscope optique.

La calibration du four utilisé pour ces expériences permet une incertitude relative $< 5^\circ\text{C}$. De ce fait, les traitements thermiques ont été réalisés tous les 5°C en commençant par la température la plus basse de la gamme obtenue avec le criblage.

i. T_{liq} de l'apatite dans le verre S avec la méthode UT

Le traitement thermique à 900°C montre la présence de quelques cristaux dans ce verre (Figure 43). Cependant, dès 905°C , plus aucun cristal n'est observé. Ainsi, la température de liquidus de l'apatite dans le verre S est $905^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

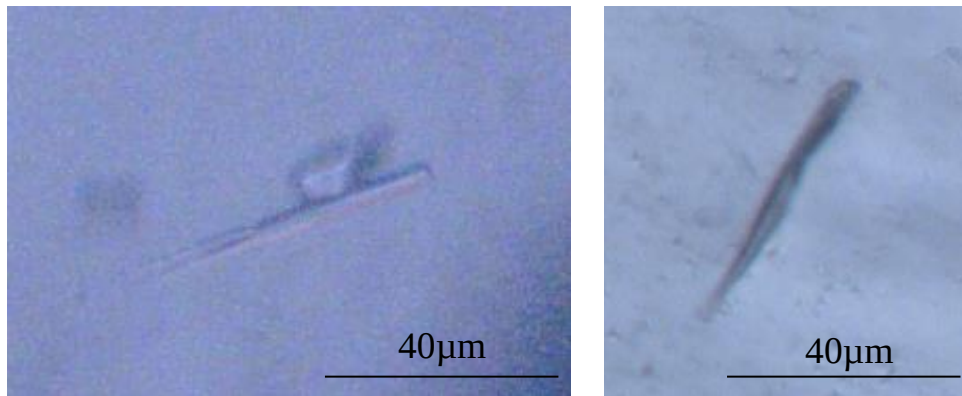


Figure 43 : Cristaux d'apatite rencontrés dans le verre S traité thermiquement à 900°C pendant 24h. Photographies prises au microscope optique en lumière transmise.

ii. T_{liq} de l'apatite dans le verre Nd avec la méthode UT

Le traitement thermique à 1175°C révèle la présence de nombreux cristaux d'apatite dans ce verre (Figure 44) qui ne se retrouvent pas après le traitement thermique à 1180°C (Figure 45). Ainsi, la température de liquidus de l'apatite dans le verre Nd est $1180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

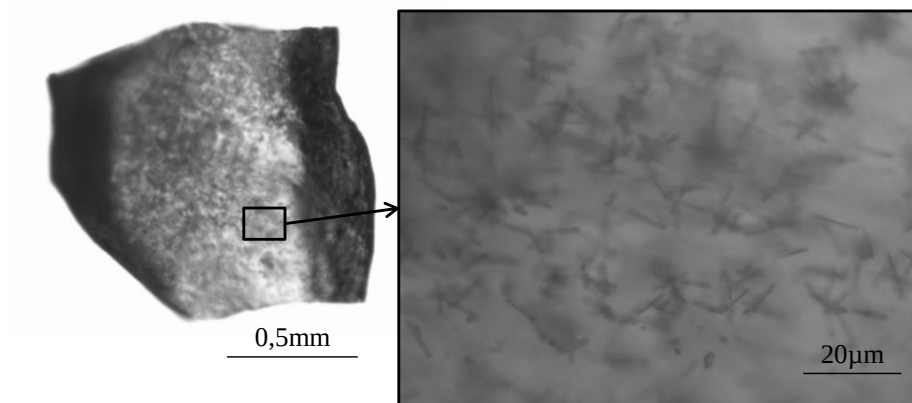


Figure 44 : Cristaux d'apatite visibles au microscope optique en lumière transmise dans le verre Nd traité thermiquement à 1175°C pendant 24h.



Figure 45 : Verre Nd homogène après un traitement thermique à 1180°C pendant 24h. Photographie prise au microscope optique en lumière transmise.

iii. T_{liq} de l'apatite et de la powellite dans le verre C avec la méthode UT

Dans ce verre, la présence de cristaux est vérifiée par MEB sur des sections polies pour des raisons explicitées ci-avant. Après traitement thermique à 875°C, l'observation au MEB et les analyses EDS révèlent la présence d'une unique phase cristalline enrichie en Ca et Mo : la powellite (Figure 46). Cette phase cristalline n'est plus observée à partir de 890°C. Ainsi, la température de liquidus de la powellite dans le verre C est 890°C ± 5°C.

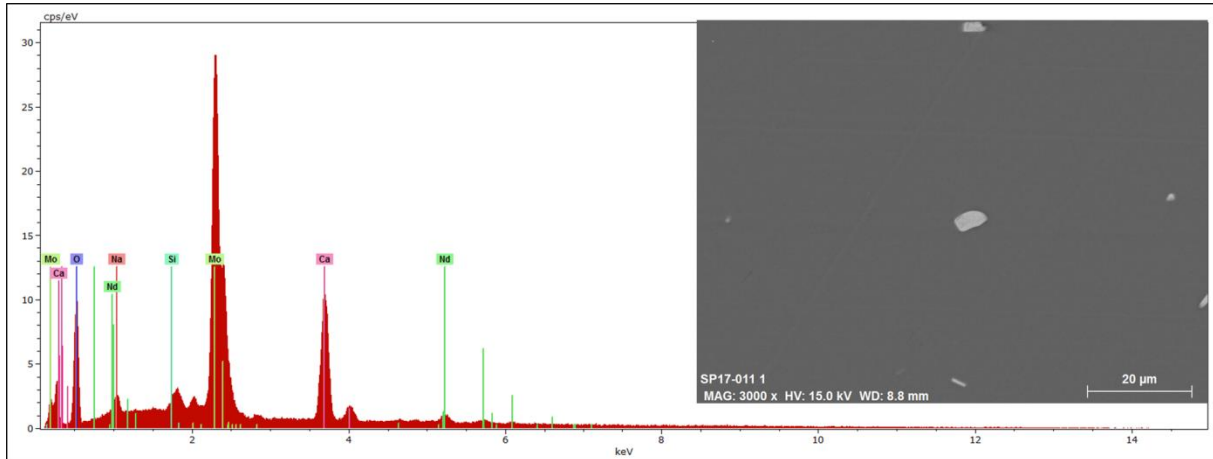


Figure 46 : Spectre qualitatif EDS et image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon traité thermiquement à 875°C pendant 24h, les cristaux visibles présentent un enrichissement en Ca et Mo, caractéristique de la powellite.

Concernant la phase apatite, du fait de son absence à 875°C, des traitements thermiques sont effectués à plus basse température. Ainsi, elle n'est observée qu'à partir de 860°C (Figure 47). Par conséquent, la température de liquidus de l'apatite dans le verre C est 865°C ± 5°C.



Figure 47 : Image MEB en électrons rétrodiffusés du verre C traité thermiquement à 860°C pendant 24h. La phase la plus claire (entourée en rouge) au centre correspond à la phase apatite.

IV.2.3. Application de la méthode dite de l'extrapolation de la fraction cristalline (CF)

La méthode dite de l'extrapolation de la fraction cristalline (CF) est appliquée aux verres S et Nd. Contrairement à l'étude de Riley et al. (2011), différentes durées de traitement thermique

sont testées pour chaque verre. Afin de quantifier la fraction cristalline, des traitements d'images MEB sont réalisées selon la méthodologie développée pour cette thèse et décrite dans la partie III.2 du chapitre 3.

i. Application de la méthode CF au verre S-Cr

Les expériences sont effectuées à 870°C, 880°C, 885°C et 890°C pour des durées de 5min, 30min et 1h. Pour la durée 5min, l'équilibre chimique n'est pas attendu mais cette durée permettra une comparaison avec les résultats obtenus avec les autres durées expérimentales. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 48. Comme attendu, la fraction surfacique cristalline décroît avec l'augmentation de la température, quelle que soit la durée du traitement thermique. Notons également que, pour une température fixée, la fraction cristalline surfacique diminue au cours du temps, indiquant que le système n'a pas atteint l'équilibre.

La meilleure interpolation des données expérimentales pour chaque durée de traitement thermique est une droite. Ainsi, bien que pour 30 min, l'ajustement soit moins bon ($R^2 = 0,83$) que pour 1 h ($R^2 = 0,95$), les températures de liquidus calculées sont les mêmes à $\pm 8^\circ\text{C}$: 898°C pour 30 min et 890°C pour 1 h. Ces valeurs sont en accord avec la valeur obtenue par la méthode UT à $\pm 7^\circ\text{C}$ à 15°C . Pour les traitements thermiques de 5min, la valeur calculée pour T_{liq} , 944°C , diffère des valeurs obtenues pour les autres durées à $\pm 46^\circ\text{C}$ à 54°C . Cette incertitude est bien plus grande que l'incertitude annoncée par cette méthode. De plus, cette valeur n'est pas en accord avec la valeur obtenue avec la méthode UT à $\pm 39^\circ\text{C}$. Cette durée de traitement thermique est donc trop courte pour permettre une bonne estimation de T_{liq} . Ainsi, la méthode CF sur des durées de 30min et 1 h estime bien la T_{liq} des apatites dans ce verre avec une précision de $\pm 7^\circ\text{C}$ à 15°C par rapport à la méthode UT, en accord avec les imprécisions estimées par Riley et al. (2011).

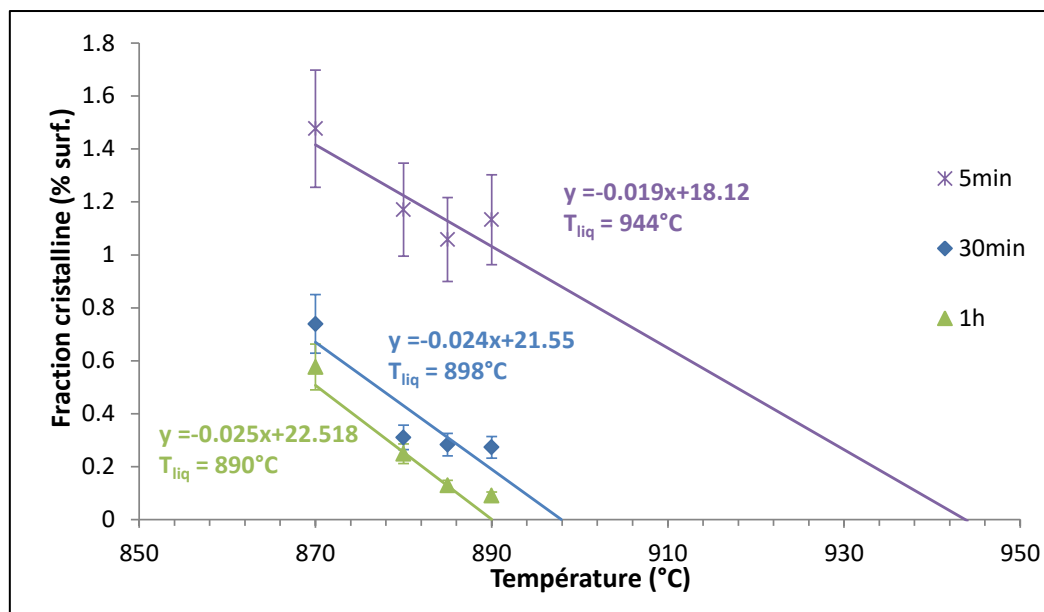


Figure 48 : Evolution de la fraction surfacique cristalline en fonction de la température du traitement thermique pour des durées de 5min, 30 min et 1 h. Les points expérimentaux sont interpolés par des droites dont les R^2 sont respectivement pour chaque durée de 0,798, 0,825 et 0,953.

ii. Application de la méthode CF au verre simple riche en Nd

Les expériences sont effectuées à 1170°C, 1175°C et 1178°C pour trois durées différentes : 30 min, 1 h et 2 h. Les fractions cristallines surfaciques obtenues pour chaque expérience sont représentées en fonction du temps sur la Figure 49 ci-dessous.

Il apparaît tout d'abord que pour chaque durée étudiée, les fractions cristallines diminuent avec l'augmentation de la température. D'autre part, les points expérimentaux sont très bien interpolés par des droites pour chaque durée étudiée (R^2 compris entre 0,956 et 0,999). Les températures de liquidus déduites de ces courbes sont les mêmes aux incertitudes près, c'est-à-dire de l'ordre de 1178°C – 1179°C. De plus, ces valeurs déduites des interpolations sont également très proches et même identiques à la valeur de T_{liq} estimée par la méthode UT. Ceci indique que, quelle que soit la méthode utilisée, les valeurs de T_{liq} estimées sont les mêmes.

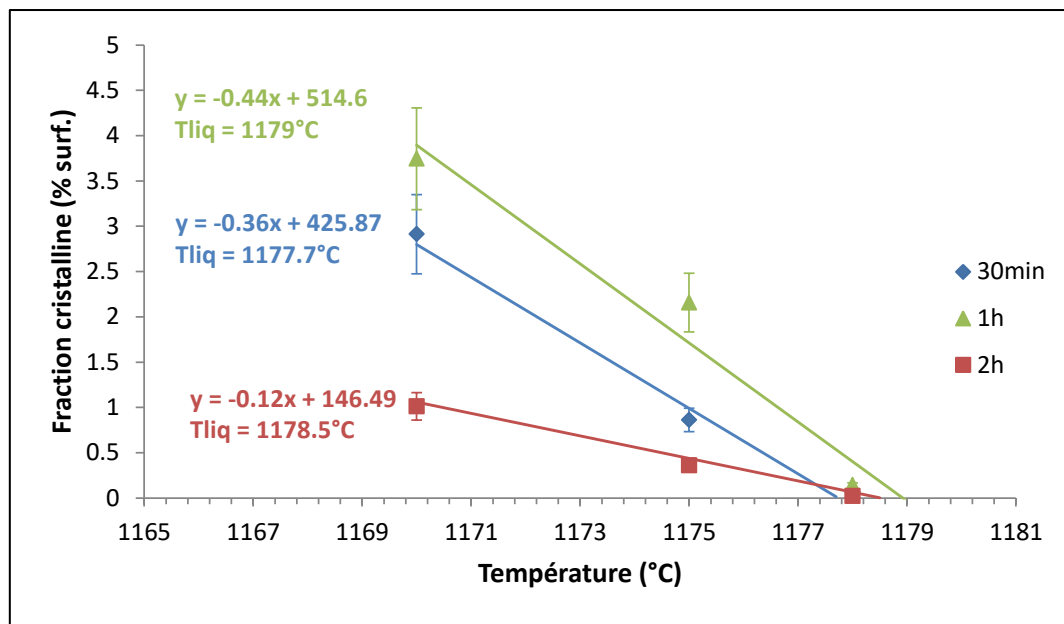


Figure 49 : Evolution de la fraction surfacique cristalline en fonction de la température du traitement thermique pour des durées de 30 min, 1 h et 2 h. Les points expérimentaux ont été interpolés par des droites dont les R^2 sont respectivement pour chaque durée de 0,956, 0,989 et 0,999.

IV.3. Conclusions sur la détermination des températures de liquidus des phases cristallines dans les verres étudiés

Les deux méthodes dites de la température uniforme (UT) et de l'extrapolation de la fraction cristalline (CF) appliquées aux verres S et Nd donnent les mêmes températures de liquidus. D'autre part, il apparaît que l'une ou l'autre des méthodes peut être employée indifféremment et fournira ainsi la température de liquidus de la phase cristalline étudiée dans le verre étudié à $\pm 5^\circ\text{C}$ à 15°C (selon la méthode employée), ce qui est en accord avec ce qui avait pu être observé par Riley et al. (2011).

Cependant, dans la littérature, la méthode UT est généralement considérée comme la plus précise. De plus, dans notre étude, cette méthode, du fait de la durée de traitement thermique (24 h), permet de s'approcher de l'équilibre thermodynamique du système. C'est donc la

valeur obtenue par cette méthode qui est retenue comme valeur de T_{liq} . Ainsi, les températures de liquidus sont à $\pm 5^{\circ}\text{C}^{10}$:

- $T_{liq} = 905^{\circ}\text{C}$: température de liquidus de l'apatite dans le verre S ;
- $T_{liq} = 1180^{\circ}\text{C}$: température de liquidus de l'apatite dans le verre Nd ;
- $T_{liq(apatite)} = 865^{\circ}\text{C}$ et $T_{liq(powellite)} = 890^{\circ}\text{C}$: températures de liquidus respectivement de l'apatite et de la powellite dans le verre C.

Cette étude montre également qu'il est possible d'appliquer la méthode CF pour des durées de traitement thermique plus courtes (30 min, 1 h et 2 h) tout en ayant des résultats en accord avec la méthode UT. Ceci présente un intérêt supplémentaire par rapport à la méthode CF appliquée par Riley et al. (2011) vis-à-vis de la volatilité. En effet, dans leurs travaux, la durée du traitement thermique est de 24h. Or comme Delorme (1998) l'a montré sur des verres borosilicatés, la perte de masse (et donc la volatilité) dépend du temps selon une loi en racine carrée (Figure 50). Plus la durée du traitement thermique est courte, plus la volatilité des éléments est limitée. Ainsi, la validité de la méthode CF sur des courtes durées présente l'intérêt de pouvoir l'appliquer en système ouvert à des verres ayant une importante volatilité pour des durées prolongées de traitement thermique. D'autre part, il ressort également de cette étude que la T_{liq} des apatites peut présenter d'importantes variations d'une composition à l'autre qu'il serait intéressant d'investiguer (cf Annexe 4).

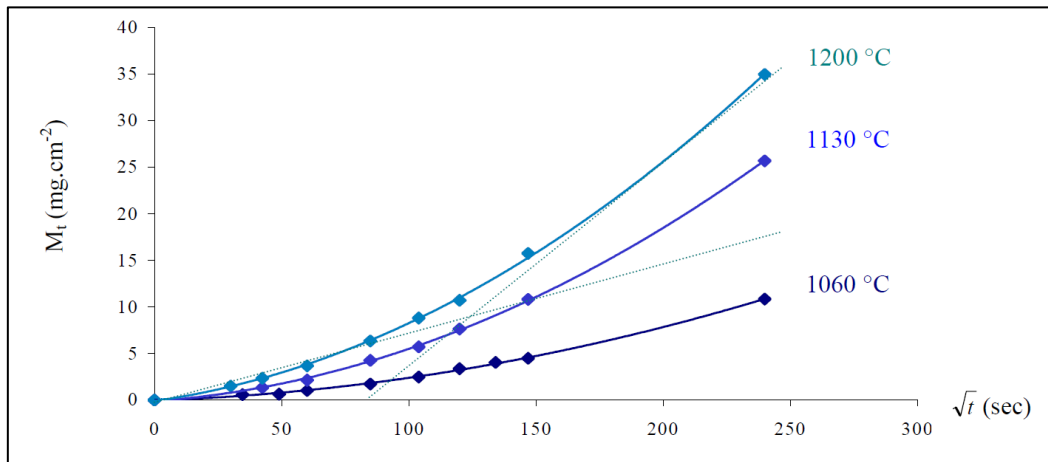


Figure 50 : Evolution de la perte de masse d'un verre borosilicaté (verre 1 de Delorme (1998)) en fonction du temps et de la température (Delorme, 1998).

V. Conclusions du chapitre

L'objectif principal de cette étude est d'acquérir des connaissances sur les mécanismes et cinétiques de dissolution des cristaux susceptibles de se former de façon temporaire dans le verre nucléaire fondu. Dans ce but, l'intérêt se porte dans un premier temps sur une phase cristalline en particulier, les silicates de terres rares de structure apatite. En effet, en plus

¹⁰ Les traitements thermiques lors de l'application de la méthode UT se sont effectuées tous les 5°C, d'où le choix de cette valeur pour l'incertitude de mesure.

d'apparaître à différentes étapes du procédé et sous différentes conditions dans le bain de verre, la cristallisation de cette phase a déjà fait l'objet de nombreuses études.

Ainsi, trois compositions de verres cristallisant ces apatites ont été sélectionnées : un verre simple appelé « verre S », un verre complexe appelé « verre C » et un verre riche en Nd appelé « verre Nd ». D'après la littérature mais grâce aussi à des études préliminaires, les conditions de cristallisation des apatites dans ces verres sont bien connues et un traitement thermique de nucléation – croissance a été défini afin d'obtenir un état initial de cristallisation pour chaque verre étudié. Cet état de cristallisation a été caractérisé précisément car il s'agit de l'état initial afin de mener à bien les expériences de dissolution. D'autre part, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à déterminer le domaine de stabilité des différentes phases cristallines dans chacun des verres étudiés à travers la détermination de la température de liquidus (T_{liq}). Deux méthodes expérimentales ont été employées :

- celle dite de la température uniforme (UT) qui consiste en des traitements thermiques de 24 h pour déterminer la température la plus basse à laquelle plus aucune phase cristalline n'est observée ;
- celle dite de l'extrapolation de la fraction cristalline (CF) où, après un traitement thermique isotherme d'une durée fixée à $T < T_{liq}$ supposée, la fraction cristalline est estimée et représentée graphiquement en fonction de la température. L'extrapolation de la courbe obtenue à une fraction cristalline nulle correspond à T_{liq} .

En résumé, l'étude de la dissolution dans chacun de ces verres présente un intérêt particulier. Ainsi :

- 1) le verre S permet de caractériser la dissolution des apatites dans un système simplifié par rapport au cas réel, hors de toute interaction avec d'autres phases cristallines. Dans ce système, après un traitement thermique de longue durée en mode isotherme et pénalisant vis-à-vis de la microstructure, la fraction initiale d'apatite (2,15 %) est proche des valeurs rencontrées dans le cas réel ayant subi des traitements thermiques similaires. Par ailleurs, la T_{liq} des apatites est déterminée à 905°C.
- 2) Le verre C permet de valider et de compléter l'étude menée sur le verre S notamment parce que d'autres phases cristallines (la powellite) sont également présentes. La fraction cristalline d'apatite dans ce verre (2,05 %) est similaire à celle du système S tout comme la T_{liq} des apatites (865°C). Ce système permet ainsi d'étendre l'étude menée sur le verre S à un système complexe plus proche du verre réel.
- 3) De par sa composition enrichie en terre rare, sa faible viscosité, sa T_{liq} des apatites élevée (1180°C) et sa fraction cristalline initiale (18,5 %), le verre Nd permet d'étudier l'influence de ces différents paramètres sur la dissolution des apatites.

Références

- Alton, J., Plaisted, T.J., Hama, P. (2002). Dissolution and growth of spinel crystal in a borosilicates glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311: 24-35.
- Bardez, I. (2004). Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Châirat, C. (2005). Experimental study of kinetic and mechanism of dissolution of apatite structured minerals. Application to the prediction of the long term behavior of an actinides storage host matrix, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Chen, Y., Zhang, Y. (2008). Olivine dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4756-4777.
- Chen, Y., Zhang, Y. (2009). Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5730-5747.
- Chevreaux, P. (2016). Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus.
- Chouard, N. (2011). Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Coulon, A. (2014). Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique, Université de Limoges.
- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Delorme, L. (1998). Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicatés d'intérêt nucléaire ; influence de la structure, Université d'Orléans.
- Donaldson, C.H. (1976). An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57(2): 187-213.
- Donaldson, C.H. (1985). The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt. *Mineralogical Magazine*, 49: 683-693.
- Donaldson, C.H. (1990). Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts. *Mineralogical Magazine*, 54: 67-74.
- Donaldson, C.H., Hamilton, D.L. (1987). Compositional convection and layering in a rock melt. *Nature*, 327(4): 413-415.
- Fahey, J.A., Weber, W.J., Rotella, F.J. (1985). An X-ray and neutron powder diffraction study of the $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0.5x}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 60(2): 145-158.
- Felsche, J. (1972). Rare earth silicates with the apatite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 5(2): 266-275.
- Ferreira, E.B., Lima, M.L., Zanotto, E.D. (2010). DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11): 3757-3763.
- Grauer, O.H., Hamilton, E.H. (1950). An Improved Apparatus for the Determination of Liquidus Temperatures and Rates of Crystal Growth in Glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 44: 495-502.
- Kerr, R.C. (1995). Convective crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121: 237-246.
- Kidari, A. et al. (2012). Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ High Level Waste Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8): 2537-2544.

- Klement, R., Haselbeck, H. (1965). Apatite und Wagnerite zweiwertiger Metalle. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 336(3-4): 113-128.
- Kuo, L.-C., Kirkpatrick, J. (1985). Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. *American Journal of Science*, 285: 51-90.
- Li, L., Strachan, D.M., Li, H., Davis, L.L., Qian, M. (2000). Crystallization of gadolinium- and lanthanum-containing phases from sodium aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272(1): 46-56.
- Nicoleau, E. (2016). Influence des phases cristallines dans les verres sur la durabilité chimique, Université de Montpellier.
- Nriagu, J.O. (1984). Formation and Stability of Base Metal Phosphates in Soils and Sediments. In: Nriagu, J.O., Moore, P.B. (Eds.), *Phosphate Minerals*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 318-329.
- Orlhac, X. (1999). Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, modélisation de son évolution à long terme, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc.
- Piovesan, V. (2016). Relations composition - structure - propriétés des verres peralumineux pour les conditionnement des déchets nucléaires, Université d'Orléans.
- Quintas, A. (2007). Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Rao, Q., Piepel, G.F., Hrma, P., Crum, J.V. (1997). Liquidus temperatures of HLW glasses with zirconium-containing primary crystalline phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 220(1): 17-29.
- Raynaud, S. (1999). Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique, 181 pp.
- Riley, B.J. et al. (2011). The Liquidus Temperature of Nuclear Waste Glasses: An International Round-Robin Study. *International Journal of Applied Glass Science*, 2(4): 321-333.
- Roeder, P.L., Emslie, R.F. (1970). Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29(4): 275-289.
- Shaw, C.S.J. (2000). The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 509-525.
- Shaw, C.S.J. (2004). Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 180-200.
- Shaw, C.S.J. (2012). The effects of potassium addition on the rate of quartz dissolution in the CMAS and CAS systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164: 839-857.
- Shaw, C.S.J., Dingwell, D.B. (2008). Experimental peridotite-melt reaction at one atmosphere: a textural and chemical study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(2): 199-214.
- Shaw, C.S.J., Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E. (1998). Mechanisms of orthopyroxene dissolution in silica-undersaturated melts at 1 atmosphere and implications for the origin of silica-rich glass in mantle xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132: 354-370.
- Sicco, J. (2003). *Le grand guide des Minéraux*. Edition Sand, 239 pp.
- Wu, R.I., Perepezko, J.H. (2000). Liquidus temperature determination in multicomponent alloys by thermal analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(2): 497-501.
- Zhang, Y., Walker, D., Lesher, C.E. (1989). Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102: 492-513.

Chapitre 3 : Caractérisation expérimentale de la dissolution des cristaux dans les systèmes étudiés

Chapitre 3 : Caractérisation expérimentale de la dissolution des cristaux dans les systèmes étudiés

I. Introduction

Le chapitre 2 a présenté les différents systèmes verre/cristaux étudiés (à savoir leurs caractéristiques générales et leur tendance à la cristallisation), à définir un état initial de cristallisation et à déterminer la température de liquidus des phases cristallines dans chaque système. Afin d'étudier, de comprendre et de modéliser la dissolution des cristaux dans le verre fondu, celle-ci doit être caractérisée expérimentalement. Le but de ce chapitre est donc la caractérisation expérimentale de la dissolution des cristaux dans les systèmes considérés.

Pour cela, il s'agit dans un premier temps de présenter la méthodologie pour effectuer les traitements thermiques de dissolution ainsi que les différents outils expérimentaux employés dans cette étude. La seconde partie s'attarde à déterminer et à optimiser une méthodologie pour acquérir les données expérimentales de dissolution, à savoir la fraction cristalline et la taille des cristaux. Enfin, parmi les paramètres qui théoriquement varient au cours de la dissolution et qui donc la caractérisent, la question est de savoir lequel permet un suivi précis des cinétiques de dissolution. Ceci constitue la troisième partie de ce chapitre.

II. Outils expérimentaux pour l'étude de la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté

II.1. Traitements thermiques de dissolution des cristaux

II.1.1. Evaluation des techniques de caractérisation *in-situ*

En préambule de cette étude, différentes techniques de caractérisation *in-situ* en système ouvert ont été testées : DRX en température, MEB environnemental, microscope optique équipé d'un module chauffant. Cependant, quelle que soit la technique employée, la volatilité du bore et du sodium, observée dès 780°C dans les verres borosilicatés par Delorme (1998), a conduit à des modifications de la composition du verre au fur et à mesure de la dissolution, modifiant ainsi les cinétiques et les mécanismes de dissolution. Dans le verre Nd, la variation de composition due à cette volatilité va jusqu'à bloquer la dissolution et conduit au contraire à la cristallisation des apatites.

Ainsi, ces techniques ont révélé la nécessité de travailler en système fermé afin d'étudier rigoureusement la dissolution dans les systèmes considérés. De cette manière, la pression saturante en B et Na qui est créée dans l'enceinte du système fermé permet de ne pas changer la composition du verre et de s'affranchir ainsi des problématiques liées à la volatilité. A noter que, dans le système industriel, si la volatilité peut exister en surface du bain de verre, dans le bain de verre (ce qui représente la partie qui nous intéresse), elle est complètement négligeable.

II.1.2. Protocole pour les expériences de dissolution

Le matériel choisi afin de travailler en système fermé est le platine. Il présente en effet l'avantage d'être inerte aux températures d'intérêt (800°C – 1300°C), d'avoir un point de fusion élevé (1768°C) et d'être comme tous les métaux un très bon conducteur thermique ($71,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20°C). Par ailleurs, cette matière relativement souple à travailler, dans la mesure où l'épaisseur de platine n'est pas trop grande, permet sa découpe, son pliage ainsi que son soudage. Cependant, il présente l'inconvénient de ne pas être transparent aux rayons X ni à la lumière visible. De ce fait, les techniques *in-situ* évoquées dans le paragraphe précédent sont exclues et seules des expériences *ex-situ post-mortem* sont réalisées.

Le système fermé consiste dans cette étude en des capsules de platine d'une longueur de 1,5 cm à 2,5 cm découpées préalablement dans un tube en platine de 1 m de long, de 0,5 cm de diamètre extérieur et 0,44 cm de diamètre intérieur. Ces capsules dans lesquelles est introduit environ 0,15 g de poudre de verre sont repliées ou soudées à l'arc aux extrémités (voir Figure 51). Les expériences de cinétiques de dissolution sont exclusivement effectuées en mode isotherme. Ainsi, une fois les capsules réalisées, elles sont introduites dans un four tubulaire déjà chauffé à la température d'étude. L'étroitesse de l'enceinte du four permet d'avoir une bonne précision sur les températures ($\pm 10^{\circ}\text{C}$). Néanmoins, les capsules étant systématiquement placées dans le four au même endroit, ceci permet d'assurer une incertitude relative entre chaque température étudiée de $\pm 2\text{-}3^{\circ}\text{C}$.



Figure 51 : Exemple de capsule en platine (ici repliée aux extrémités) utilisée pour l'étude afin de travailler en système fermé.

D'autre part, le temps nécessaire au système pour atteindre la température souhaitée a été évalué à l'aide d'un thermocouple type S. Grâce à une cavité déjà présente dans le bras du four, le thermocouple est disposé contre la capsule (Figure 52). La mesure de la durée commence une fois le four fermé pour deux températures : 900°C et 1180°C . Ainsi, il faut moins de 4 min au système pour atteindre 900°C contre moins de 2 min à 1180°C . Pour toutes les expériences de dissolution, il est donc décidé de ne pas effectuer de traitement thermique d'une durée inférieure à 5 min à partir de la fermeture du four.

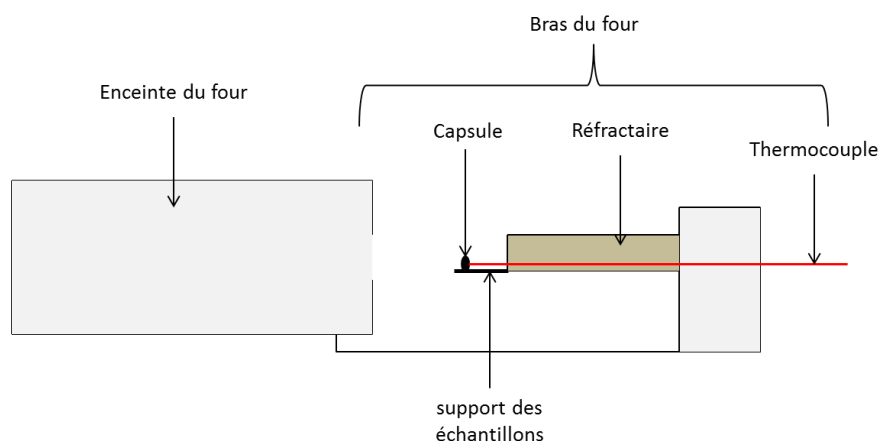


Figure 52 : Illustration du four tubulaire et de la méthode pour mesurer le temps d'homogénéisation thermique des capsules.

Une fois le traitement thermique de la durée souhaitée réalisé, les capsules sont retirées du four pour être trempées dans un bac d'eau afin d'éviter de nouvelles cristallisations lors du refroidissement. Pour chaque température étudiée, 4 à 7 durées de traitements thermiques sont réalisées.

Afin de caractériser l'état de cristallisation du verre, celui-ci a été récupéré en sectionnant la capsule. Deux protocoles sont appliqués selon la détection et/ou la suspicion d'une sédimentation des cristaux ou non lors des traitements thermiques. En l'absence de sédimentation, la section de la capsule est faite indifféremment et l'observation se concentre sur des morceaux aléatoires du verre. En présence de sédimentation, la capsule est sectionnée en deux selon la hauteur (après avoir repéré le haut du bas) soit par abrasion de la capsule soit à l'aide d'une scie à fil diamanté. De cette manière, la caractérisation du verre peut se faire sur toute la hauteur de l'échantillon. Les échantillons obtenus sont ensuite caractérisés à l'aide de différentes techniques présentées par la suite.

II.2. Les techniques de caractérisation

II.2.1. Le microscope optique en lumière transmise et réfléchie

Deux microscopes optiques de marques Olympus BX60 (situé au Laboratoire d'étude de Développement des Matrices de Conditionnement, CEA Marcoule) et Olympus BX51 (situé au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy) sont utilisés lors de cette étude. Ils sont tous les deux équipés de caméras afin d'acquérir des images. L'observation des échantillons est effectuée en lumière transmise. Ceci permet l'étude de l'échantillon dans l'ensemble de son volume afin de pouvoir caractériser la morphologie des cristaux, leur répartition volumique, leur nombre, etc. Les échantillons observés sont soit des échantillons bruts (c'est-à-dire des morceaux de verre), soit des sections polies.

II.2.2. Le microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage ou MEB se base sur l'interaction électrons-matière (Ruste, 2013). Un faisceau focalisé d'électrons appelés électrons primaires et d'une énergie de l'ordre de 15 keV est envoyé sur l'échantillon à analyser. La rencontre de ces électrons avec l'échantillon va produire l'émission de différents faisceaux qui permettent d'accéder à différentes informations (pour plus détails cf. Annexe 2) :

- la topographie de la surface de l'échantillon grâce aux électrons secondaires,
- les différentes phases chimiques de l'échantillon grâce aux électrons rétrodiffusés,
- les éléments chimiques constituant l'échantillon grâce aux rayons X.

Dans notre étude, la distinction des phases chimiques permises par les électrons rétrodiffusés est l'information d'intérêt fournie par cette technique. Cette information se présente sous la forme d'une image en nuances de gris où chaque phase sera associée à une valeur de gris. Les analyses MEB sont effectuées sur des échantillons plans, polis et métallisés au carbone afin de décharger l'échantillon. L'appareil utilisé lors de cette étude est un Zeiss Supra 55 à canon d'émission FEG situé au Laboratoire d'étude de Développement des Matrices de Conditionnement (CEA Marcoule), équipé d'un analyseur EDX Brucker et du logiciel Esprit version 1.9 et utilisé avec une tension d'accélération de 15 keV.

II.2.3. La microsonde électronique

Le principe de la microsonde électronique est initialement le même que celui du MEB (Ruste, 2013). Dans le cas de la microsonde, les rayons X vont être analysés et discriminés en fonction de leur longueur d'onde selon le principe de la diffraction sur un cristal (on parle alors de WDS ou *Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*). Ceci permet ainsi de détecter tous les éléments à partir du béryllium. Afin de quantifier les teneurs en chaque élément dans les échantillons, des témoins sont utilisés. Ceux utilisés pour les analyses de cette étude sont :

- B sur boracite,
- Na sur glauberite,
- Si, Ca sur wollastonite,
- Nd, La, Pr, Gd, Sm et Eu sur respectivement NdF₃, LaF₃, PrF₃, GdF₃, SmF₃ et EuF₃,
- Zn sur Zn pur,
- Zr sur zircon.
- Al sur Al₂O₃.
- P sur GaP,
- Cs sur CsI,
- Cr sur Cr pur,
- Fe sur Fe₂O₃,
- Co sur Co pur,
- Sr sur celestite,
- Y sur Y₂O₃,
- Sn sur SnO₂,
- Te sur PbTe,
- Ba sur BaSO₄,
- Ce sur CeO₂,
- Mn sur Mn pur,

- Cd sur Cd pur,
- Mo sur Mo pur.

Les analyses à la microsonde sont réalisées sur les sections polies métallisées au carbone par E. Brackx sur une microsonde Cameca SX 100 située au Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique en uranium (LMAC) au CEA de Marcoule. Les conditions d'analyse sont de 12 keV de tension d'accélération, un courant de 10 nA en mode défocalisé à 20 μm pour les analyses dans la matrice vitreuse et en pointés pour les analyses dans les cristaux (résolution spatiale 200 nm). Afin d'obtenir des valeurs moyennées, 10 à 20 mesures sont réalisées pour chaque composition de phase analysée et l'incertitude associée à cette valeur est prise comme l'écart-type de l'ensemble des mesures.

Des profils chimiques aux interfaces cristal/verre sont également réalisés. Pour cela des traversées de cristaux en pointés sont réalisées perpendiculairement à l'interface du cristal (Figure 53). Afin de ne pas prendre en compte que la composition du cristal lors de l'interprétation des profils, du fait de la poire d'interaction (de l'ordre de 3 μm dans les verres), les 3 premiers micromètres d'analyse à proximité du cristal sont exclus et il est vérifié que les teneurs en Al_2O_3 et ZnO ne varient pas. En effet, comme ces éléments sont uniquement présents dans le verre, si l'analyse effectuée intègre significativement la composition du cristal et celle du verre, leurs concentrations doivent nettement varier dans cette zone alors que le rapport $[\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3]$ reste quant à lui constant (Figure 54). Les incertitudes considérées sur les profils dans cette thèse correspondent à l'écart-type des mesures dans la zone où les concentrations ne varient plus, c'est-à-dire dans le cas des profils chimiques, lorsque le plateau est atteint.

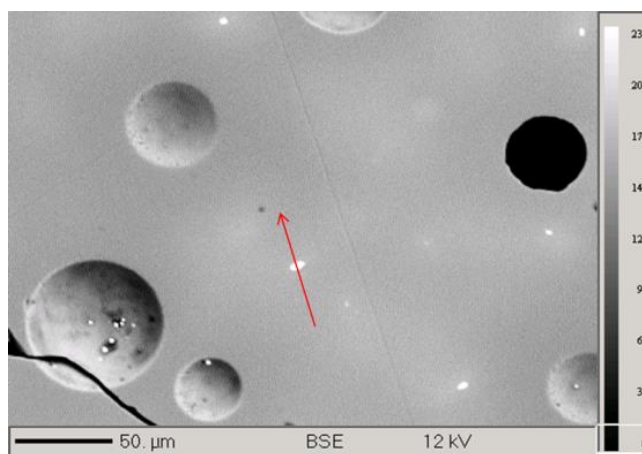


Figure 53 : Exemple de profil chimique obtenu par microsonde sur l'échantillon traité à 930°C pendant 7 min du verre S-Cr.

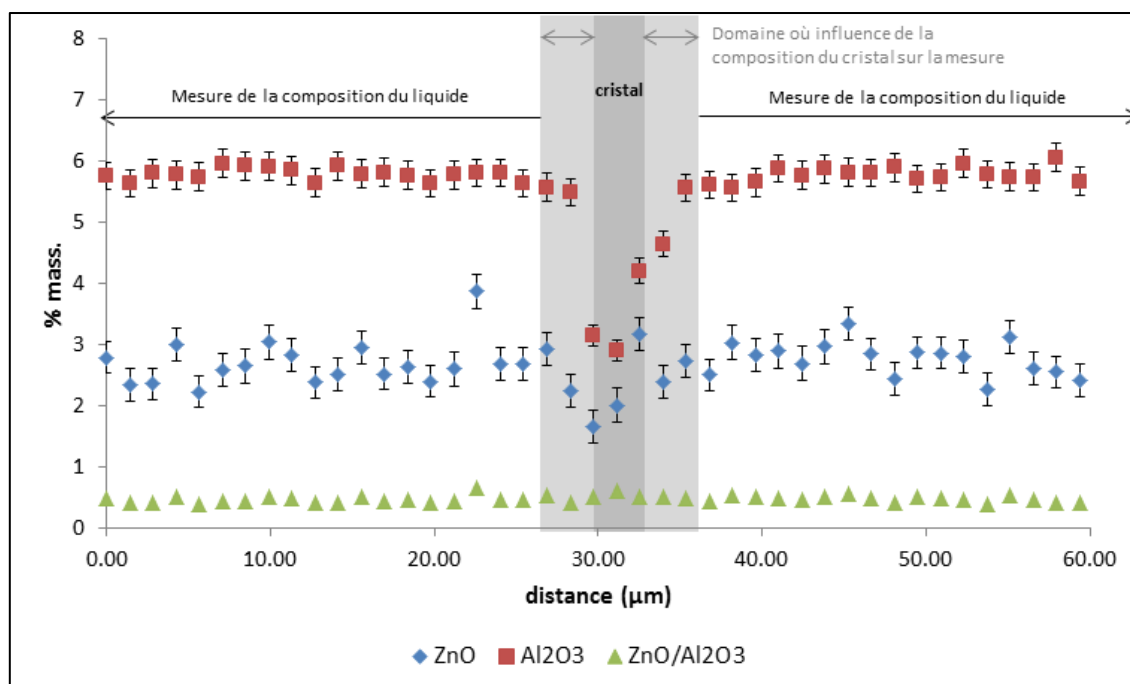


Figure 54 : Profils chimiques de Al_2O_3 et ZnO associée à la Figure 53 ainsi que le rapport des deux concentrations. On peut voir que quelle que soit la zone, le rapport des deux teneurs est constant.

II.2.4. La microtomographie X synchrotron

La tomographie aux rayons X consiste en la reconstruction d'un échantillon en 3D grâce à une multitude de radiographies 2D prises sous des angles différents (Maire et al., 2016). Elle se base donc sur le principe initial de la radiographie, à savoir que le rapport entre le nombre de photons transmis N et le nombre de photons incidents N_0 dépend du coefficient d'atténuation μ (ou d'absorption, en m^{-1}) du matériau selon une loi exponentielle (loi de Beer-Lambert). C'est donc la variation de ce coefficient μ qui permet de distinguer des changements de composition chimique ou de microstructure. Dans le cas de la tomographie, l'angle entre chaque radiographie étant petit, il est alors possible de calculer par reconstruction informatique la valeur locale de μ .

Cette technique présente plusieurs avantages notamment celui d'être non destructif. Elle permet également de visualiser en 3D la taille, la morphologie mais aussi la distribution des objets dans un ensemble (dans notre cas, des cristaux dans la matrice vitreuse). Le traitement des images ainsi obtenues permet de quantifier les caractéristiques citées juste avant. Par ailleurs, les analyses peuvent se faire sur des échantillons *post-mortem* mais également *in-situ* en température (Delattre, 2014).

Dans notre cas, comme le but est d'observer des éléments qui deviennent de plus en plus petits au cours du temps, la résolution spatiale est un critère essentiel et doit être au moins inférieure au micromètre. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec de faibles énergies de faisceau (5 à 40 kV) mais avec une source de rayons X intense (rayonnement synchrotron) sur de petits échantillons, d'où le terme de microtomographie X synchrotron. Les analyses sont effectuées par l'entreprise Novitom au synchrotron européen ESRF (the European

Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur 5 échantillons *post-mortem*. Concrètement, les échantillons analysés sont des morceaux de verre partiellement cristallisé de l'ordre de $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Ces échantillons sont soumis à un rayonnement X en même temps qu'un mouvement de rotation leur est appliqué. La meilleure résolution obtenue est de $0,275 \mu\text{m}^3$ par voxel (pixel dans un volume soit $0,65 \mu\text{m}$ par pixel). Les données obtenues ont été livrées sous la forme d'un visualiseur 3D où les radiographies ayant permis la reconstruction peuvent être extraites. Les données à analyser sont donc une succession d'images en nuances de gris.

II.2.5. Le traitement d'images : principe général

Le traitement d'images est une discipline de l'informatique permettant d'extraire objectivement, précisément et souvent automatiquement des données d'une image (Souchier, 1998). Cette technique trouve son application dans quasiment tous les domaines scientifiques : médical (Charron et al., 2000), matériaux (Chinn, 1994; Delattre et al., 2013), géosciences (Cabane et al., 2001; Duchêne et al., 2008; Marsh, 1988; Pupier et al., 2008), biologie (Packer and Thomas, 1990), etc. La donnée initiale d'entrée est une image qui peut être représentée comme un tableau (ou une matrice) de longueur L et de largeur l et où chaque case est appelée pixel. Les dimensions de ce tableau $L \times l$ correspondent à la résolution de cette image. Dans une image numérique, une valeur est associée à chaque pixel, on dit qu'il est codé. Ce codage permet de 'colorer' l'image. Il existe ainsi plusieurs types de code couleur :

- les images binaires : chaque pixel aura pour valeur soit 0 (pixel noir) soit 1 (pixel blanc). L'image finale sera ainsi une image en noir et blanc ;
- les images en nuances de gris : à chaque pixel est associé un nombre correspondant à une certaine intensité de gris. Pour une image en 8 bit, il y a 256 (2^8) niveaux de gris où 0 correspond au pixel noir et 255 au pixel blanc ; pour une image en 16 bit, il y a 65 536 (2^{16}) niveaux de gris et en 32 bit, 4 294 967 296 (2^{32}) niveaux de gris ;
- les images RGB ou images couleurs. Cette configuration se base sur le principe que toutes les couleurs peuvent être obtenues par la combinaison de trois couleurs (rouge, vert et bleu). Ainsi, un pixel d'une image RGB va contenir trois valeurs, chacune associée à une des trois couleurs. De ce fait, une image RGB correspond en réalité à 3 images superposées.

Un ensemble de pixels de mêmes valeurs ou de valeurs proches peut alors définir un ensemble avec un contour, permettant de retranscrire la réalité de l'objet analysé. Une telle représentation permet ensuite d'effectuer diverses opérations, permettant alors d'extraire des informations. Par exemple, le seuillage, qui consiste à ne sélectionner que les pixels dans une gamme de gris, permet ainsi de ne sélectionner qu'un ensemble de l'image. Connaissant le nombre de pixels contenus dans cet ensemble par rapport au nombre total de pixels de l'image, il est alors possible de quantifier la surface totale occupée par cet ensemble par rapport à la surface totale de l'image (voir Figure 55).

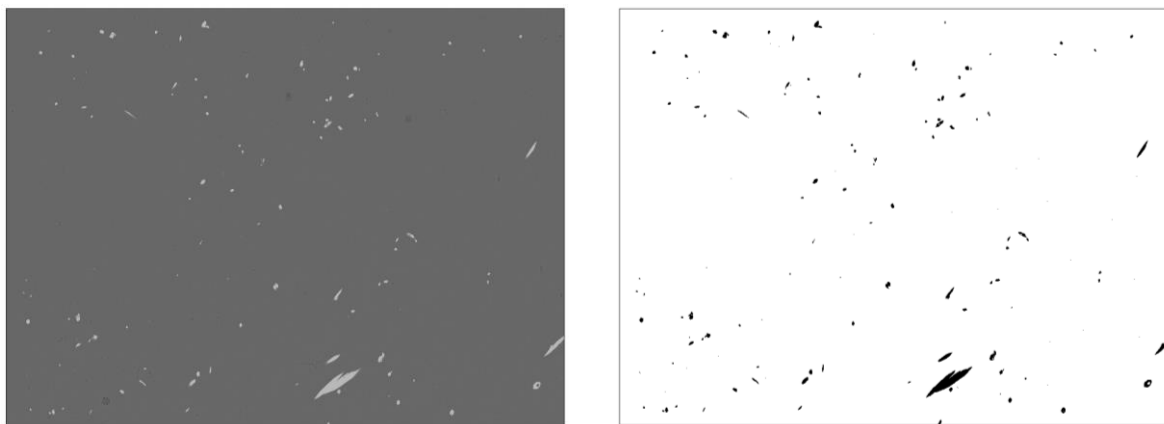


Figure 55 : A gauche, image de 3072x2304 pixels en nuances de gris d'un échantillon du verre S-Cr traitée à 880°C pendant 2 h obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés ; à droite, la même image traitée grâce à une opération de seuillage dans la gamme [125-255] ayant permis de faire ressortir les cristaux dans le verre. L'image finale est une image binaire où il est possible de quantifier la proportion de cristaux par rapport à la surface totale, ici 0,6 % surfacique.

Il existe ainsi tout un panel d'opérations mathématiques (opérations euclidiennes et logiques, filtres, recherche de contour, etc.) qui peut être appliqué à une image. Ce travail, appelé traitement / analyse d'images, permet d'extraire les informations d'une image. Dans le cadre de cette étude, le traitement d'image est effectué sur des images acquises au MEB en électrons rétrodiffusés ou en microtomographie X synchrotron (donc en nuances de gris) à l'aide du logiciel libre *Fiji* et dont les différentes commandes utilisées sont explicitées dans le «ImageJ User Guide» de Ferreira and Rasband (2012). La définition d'une méthodologie optimisée de traitement d'images est détaillée dans la suite de ce chapitre.

III. Définition d'une méthodologie optimisée pour l'acquisition des données de cinétiques de dissolution

L'étude des cinétiques de dissolution des cristaux dans un liquide silicaté implique qu'un ou plusieurs paramètres puissent être suivis au cours du temps. D'après la partie IV du chapitre 1, les principaux paramètres que l'on peut suivre au cours de la dissolution sont :

- la composition du liquide environnant,
- la taille des cristaux,
- la fraction totale occupée par les cristaux.

Dans nos systèmes, la composition du liquide silicaté au cours de la dissolution des cristaux est suivie grâce à la microsonde électronique selon le protocole détaillé paragraphe II.2.3. L'application de cette technique ne pose aucun problème et n'est donc pas discutée dans la suite de cette partie.

Concernant le suivi de la taille, le microscope optique, le MEB ou la tomographie X sont les techniques les plus courantes (voir Pupier et al. (2008), Zhang et al. (1989) et Soulié et al. (2016) par exemple). La fraction cristalline quant à elle peut être suivie à l'aide de différents instruments tels que la DRX, l'ATD, la DSC, le MEB ou la microtomographie (Delattre,

2014; Delattre et al., 2013; Kashif et al., 2009; Lilenstein et al., 2014; Orlhac et al., 2001). Cependant, la quantification des fractions cristallines par DRX est fastidieuse à mettre en place (Martias, 2017). Les études d'ATD et de DSC apparaissent également inapplicables dans notre étude car ce sont des techniques *in-situ* en système ouvert. D'autre part, le microscope optique n'a pas été retenu étant donné que les cristaux, déjà initialement petits, vont devenir de plus en plus petits, nécessitant un grandissement conséquent. Ainsi, le MEB et la microtomographie X associés à du traitement d'images semblent être les deux techniques principales permettant une quantification à la fois de la taille et de la fraction volumique ou surfacique des cristaux dans le verre au cours du temps. Cette partie s'attache ainsi à évaluer l'intérêt de ces deux techniques et à définir une méthodologie optimisée afin d'acquérir rapidement et avec les meilleurs outils les données nécessaires à l'étude des cinétiques de dissolution des cristaux.

III.1. Comparaison du MEB et de la microtomographie X synchrotron couplés à l'analyse d'images

Afin d'évaluer la microtomographie X synchrotron et le MEB associés à de l'analyse d'images, une étude portant sur 5 échantillons du verre S-Cr ayant subi des traitements thermiques de dissolution des cristaux est menée : 885°C – 30min, 885°C – 60min, 885°C – 120min et 925°C – 5min, 925°C – 7min. Le choix de la technique s'effectue après considérations de la précision, de la justesse et de la représentativité de la réalité à travers l'estimation de la fraction cristalline.

III.1.1. Le MEB associé à l'analyse d'images

Les surfaces analysées avec cette méthode dans cette étude sont au minimum de 1 mm² total de verre (bulles et autres impuretés exclues), ce qui est conséquent au vu de la taille moyenne des cristaux (10 µm de large par 30 µm de long). La résolution des images se situe entre 0,136 et 0,095 µm par pixel (cf. §III.2.1). Cette résolution permet ainsi d'obtenir un contour des cristaux très net (Figure 56) et donc un seuillage précis lors de l'analyse d'images. L'incertitude sur la fraction surfacique associée à l'analyse des images MEB est estimée inférieure à ±20% de la valeur obtenue d'après l'étude de Delattre (2014). Une estimation plus poussée de l'incertitude est présentée en paragraphe III.2.3.

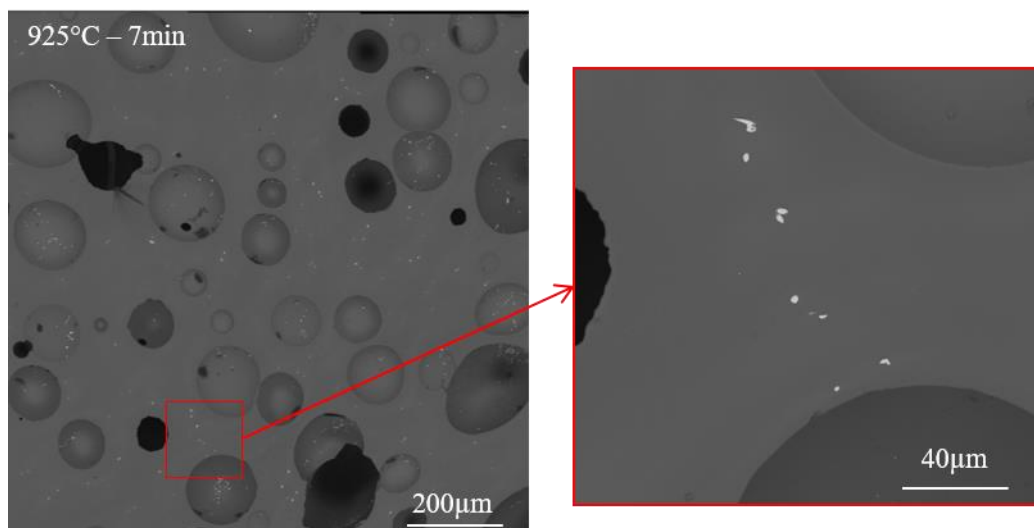


Figure 56 : Exemple d'une surface d'analyse obtenue par mosaïque d'images BSE acquises au MEB et un agrandissement associé sur l'échantillon du verre S-Cr traité à 925°C pendant 7min. La résolution ici est de 0,14 μm par pixel et permet une nette distinction du contour des cristaux. De nombreuses bulles sont également visibles dans l'échantillon

L'estimation de la fraction cristalline surfacique est obtenue grâce à la méthodologie optimisée présentée dans les paragraphes III.2.1 et III.2.2. Elles sont présentées et comparées aux données issues de la microtomographie X synchrotron dans le paragraphe III.1.3.

III.1.2. Microtomographie X synchrotron associée à l'analyse d'images

Les analyses microtomographiques sont réalisées *ex-situ* (cf § II.2.4). Le volume total de verre en microtomographie analysé est de 0,5 à 1 mm^3 et si une seule tranche / surface est considérée, la surface de verre analysée est de l'ordre de 1 mm^2 , ce qui est représentatif de l'échantillon au vu de la taille des cristaux. La résolution atteinte sur les images est de 0,275 μm^3 par voxel soit 0,65 μm par pixel. Il s'agit de la résolution maximale atteignable pour le volume analysé. Cependant, avec cette résolution, les contours des cristaux apparaissent flous sur les images (Figure 57). Ceci a pour conséquence un seuillage des cristaux incertain. Or, une légère variation lors du seuillage conduit à de fortes variations sur la fraction cristalline volumique. L'incertitude engendrée sur la fraction cristalline volumique est estimée entre $\pm 30\%$ à $\pm 50\%$ de la valeur initiale¹¹. Pour la suite elle est fixée à 40 %.

¹¹ Cette incertitude a été estimée de la même manière que dans le paragraphe III.2.3, en considérant un cas où la fraction cristalline est légèrement surestimée et à l'inverse un cas où elle est sous-estimée.

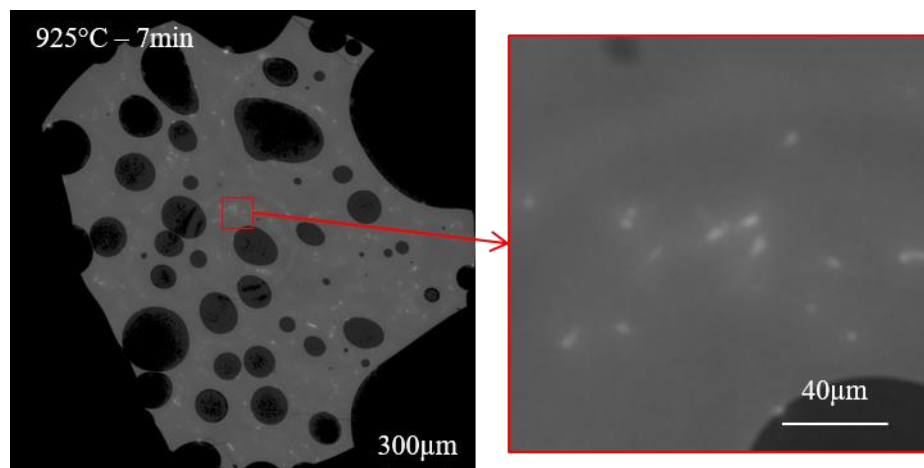


Figure 57 : Exemple d'image obtenue par microtomographie X synchrotron et son zoom sur l'échantillon du verre S-Cr traité à 925°C pendant 7min. La résolution des images est de 0,65µm par pixel ce qui ne permet pas de bien distinguer les contours des cristaux.

L'estimation de la fraction volumique des cristaux pour chaque échantillon est effectuée à l'aide de la commande *Fiji* « 3D Objects Counter » qui permet une analyse en 3 dimensions. Une vue en 3D d'une portion de verre et l'extraction des cristaux associée est présentée sur la Figure 58. D'autre part, le volume total de l'échantillon peut être découpé en une succession de tranches c'est-à-dire de surface. Ainsi, en parallèle, pour chaque échantillon, la fraction cristalline surfacique est également estimée sur un total de 450 à 500 tranches. Cela se fait de manière automatique sous *Fiji* en utilisant un stack, *i.e.* une pile d'images. Le but est ainsi de vérifier s'il existe une éventuelle répartition spatiale hétérogène des cristaux. De plus, comme la résolution est inchangée, l'incertitude est également de l'ordre de $\pm 40\%$. Les protocoles pour estimer les fractions cristallines volumiques et surfaciques sont détaillés en Annexe 5.

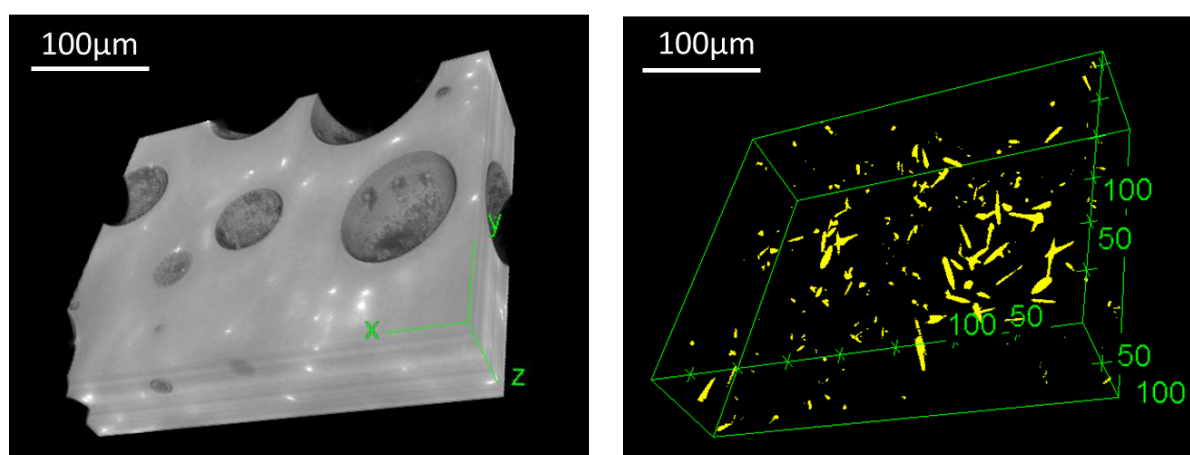


Figure 58 : Partie d'un morceau de verre S-Cr traité à 925°C pendant 7min reconstruit en 3D à l'aide des images obtenues par microtomographie X synchrotron, à gauche le bloc en entier est visible tandis qu'à droite, seuls les cristaux (en jaune) ressortent.

Cette analyse est effectuée sur les cinq échantillons cités en introduction de cette partie. Les résultats sur deux échantillons « extrêmes » en termes de fractions cristallines sont présentés ci-dessous :

- un échantillon traité à 925°C pendant 5 min et présentant une fraction volumique de l'ordre de 0,34 % (Figure 59) ;
- un échantillon traité à 885°C pendant 120 min et présentant une fraction volumique de l'ordre de 0,04 % (Figure 60)

Les résultats sur les autres échantillons sont présentés en Annexe 5.

Concernant l'échantillon 925°C – 5min, la fraction cristalline volumique est de l'ordre de $0,34 \pm 0,13$ %. L'analyse surfacique des 500 tranches permet d'estimer la fraction cristalline surfacique moyenne à 0,34 %. Ces estimations de la fraction cristalline surfacique sont peu dispersées avec un écart-type de 0,039 %. Ainsi, comme cela est également visible sur la Figure 59, aucune nette répartition spatiale préférentielle des cristaux dans l'échantillon ne ressort. De plus, les valeurs des fractions cristallines surfaciques estimées se situent toutes dans les incertitudes de mesures de la fraction volumique de $\pm 0,14$ %. Ainsi les fractions cristallines volumique et surfaciques moyennes sont quasiment identiques et les fractions surfaciques estiment bien la fraction volumique. Par conséquent, sur cet échantillon, la fraction cristalline surfacique obtenue sur une surface quelconque est représentative de la fraction cristalline volumique totale.

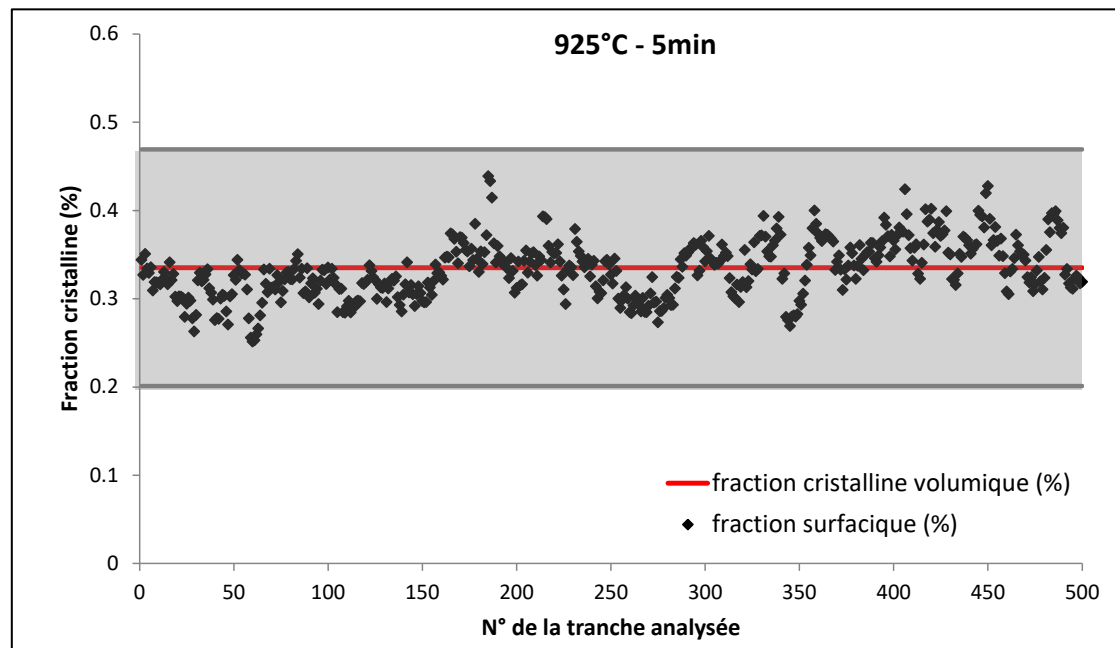


Figure 59 : Fractions cristallines surfaciques estimées pour 500 tranches de l'échantillon du verre S-Cr 925°C – 5min. La fraction cristalline volumique est représentée en rouge. La bande grise matérialise l'incertitude de la fraction cristalline volumique à $\pm 40\%$. Les données sont issues de la microtomographie X synchrotron.

Concernant l'échantillon 885°C – 120min, la fraction cristalline volumique est estimée à $0,040 \pm 0,016$ %. L'analyse des fractions cristallines surfaciques sur 450 tranches fournit la valeur moyenne de 0,046 % avec un écart-type de 0,016 % (Figure 60). Ainsi, cette fraction surfacique moyenne est en accord avec la fraction volumique et la moyenne issue de l'analyse surfacique sur un grand nombre de tranche du même volume permet d'estimer correctement la

fraction cristalline de l'échantillon. Cependant, si on regarde chaque valeur surfacique, elles apparaissent plus dispersées les unes par rapport aux autres. En effet, des pics où la fraction cristalline est supérieure à 0,06 % ressortent très nettement, particulièrement aux niveaux des 200^{ème} et 270^{ème} tranches. L'analyse des images associées montre que dans ces deux cas, une ou des particules de grande taille et bien plus claires que les cristaux d'apatites sont présentes (cf Figure 60). Elles correspondent à des poussières de platine qui se sont déposées sur l'échantillon lors de la découpe de la capsule après traitement thermique. Or, s'il est simple de cacher ces particules lors de l'analyse d'une seule image, cela est plus délicat à réaliser dans le cas où une pile d'images est traitée de manière automatique. Pour ces deux pics, une analyse de la surface correspondant au sommet de chaque pic est effectuée afin d'évaluer la fraction surfacique réelle (losange vert sur la Figure 60). Les nouvelles (et donc plus justes) fractions surfaciques obtenues sont dans l'incertitude de mesure associée à la fraction volumique.

Ainsi les valeurs des fractions surfaciques très supérieures à la valeur de la fraction volumique (incertitude considérée) peuvent être expliquées dans le cas du traitement à 885°C pendant 120 min par la présence d'impureté de platine. Lorsque ces dernières sont exclues, les fractions surfaciques sont alors dans le même ordre de grandeur que la fraction volumique.

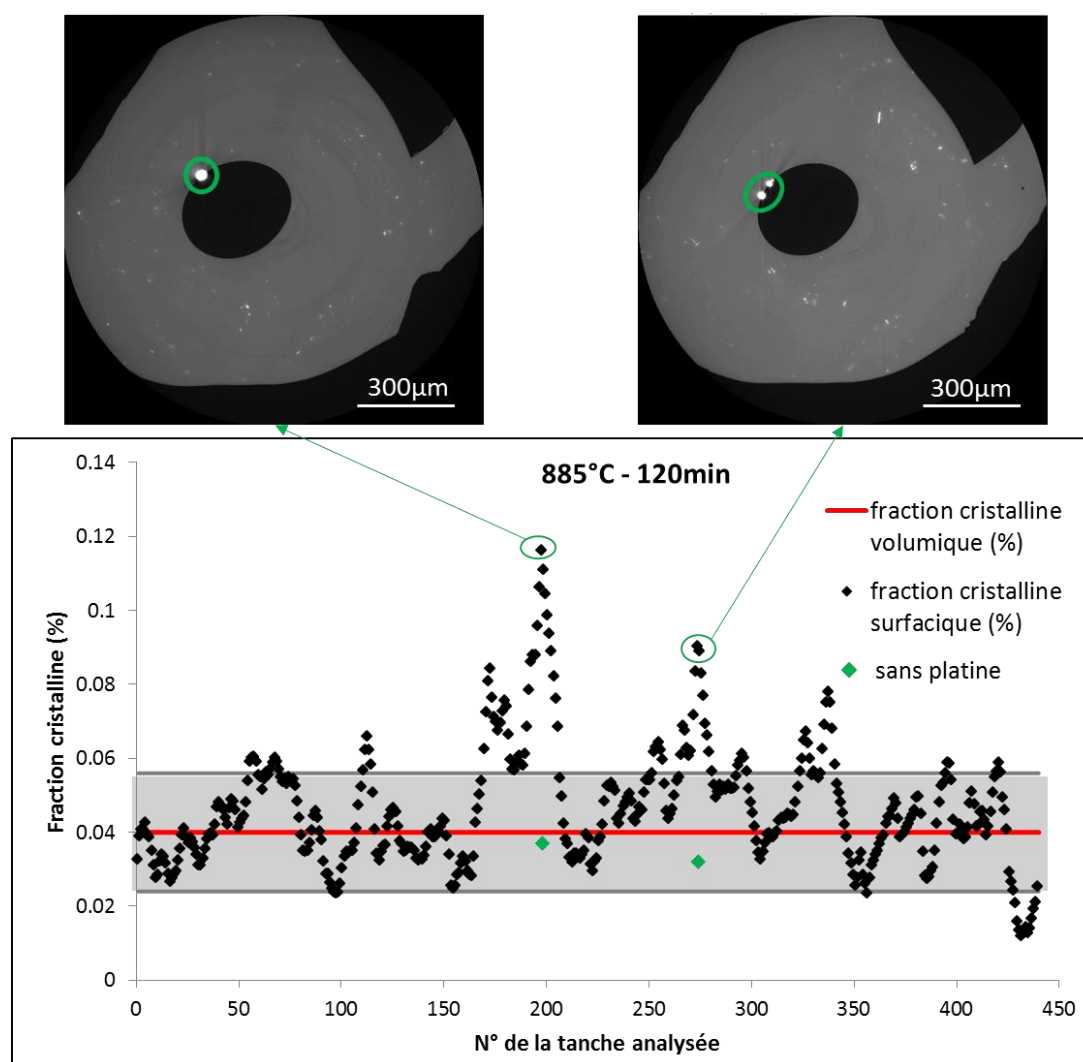


Figure 60 : Fractions cristallines surfaciques estimées pour 450 tranches de l'échantillon du verre S-Cr 885°C – 120min. La fraction volumique est représentée en rouge. La bande grise matérialise l'incertitude de la fraction cristalline volumique à $\pm 40\%$. Pour les deux principaux pics de fractions surfaciques, les images microtomographiques associées montrent la présence d'impuretés de platine (en blanc). Une fois celle-ci exclues, les nouvelles fractions surfaciques (losanges verts) sont dans les mêmes ordres de grandeur que les autres fractions surfaciques et elles sont similaires à la fraction volumique.

III.1.3. Comparaison des deux techniques et conclusions

La Figure 61 illustre la comparaison entre les résultats obtenus par microtomographie X et par MEB. Ainsi, aux incertitudes de mesure près, la fraction cristalline volumique estimée par microtomographie et la fraction cristalline surfacique estimée par MEB sur une surface quelconque sont les mêmes¹². Ceci est également confirmé par l'étude de la fraction surfacique sur 500 tranches effectuée à partir des images issues de la microtomographie X pour les fractions cristallines supérieures à 0,1 % : aucune distribution spatiale préférentielle des cristaux n'est notable et quelle que soit la surface analysée, elle estime correctement la

¹² Cela s'avère moins vrai pour le point à 925°C – 7min. En réalité, l'observation de la tendance générale formée par toutes les fractions cristallines obtenues par MEB associé à de l'analyse d'images montre que ce point semble être sous-estimé.

fraction cristalline (cf Figure 61 et Annexe 5). Ainsi pour les fractions cristallines supérieures à 0,1 %, l'estimation de la fraction cristalline à partir d'une surface quelconque est bien représentative de la fraction cristalline volumique, pourvue qu'elle soit suffisamment grande comparée à la taille des cristaux comme c'est le cas ici. Le MEB et la microtomographie X peuvent être utilisés l'un comme l'autre pour estimer la fraction cristalline d'un échantillon.

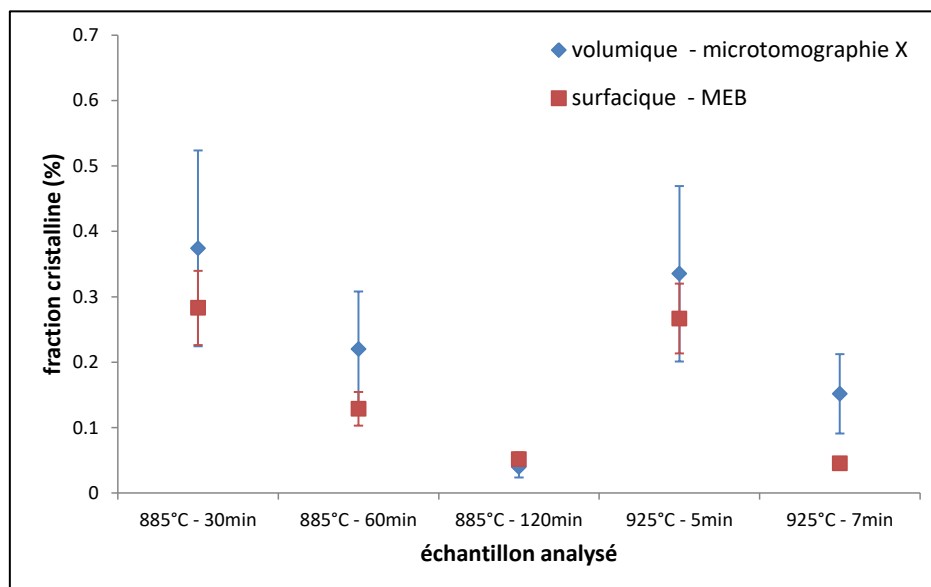


Figure 61 : Comparaison des fractions cristallines volumiques et surfaciques obtenues respectivement par microtomographie X synchrotron et MEB associé à du traitement d'images pour chaque échantillon du verre S-Cr.

Cependant, ceci semble moins vrai pour les faibles fractions cristallines ($< 0,1\%$) comme le montre le traitement thermique 885°C -120min. Néanmoins, l'analyse précise des images met en évidence des pollutions au platine qui viennent fausser l'analyse (cf Figure 60). Ceci soulève donc un problème : dans le cas de présence d'impureté, lors des analyses volumique ou surfacique sur une pile d'images à partir des données de microtomographie X synchrotron, il n'est pas possible de les exclure simplement alors que l'analyse sur une seule image le permet (cf § III.2.2). Ceci a pour conséquence de rajouter une erreur supplémentaire sur la mesure. D'autre part, la meilleure précision des données issues du traitement des images acquises au MEB notamment du fait d'une meilleure résolution d'images (ce qui s'avère essentiel dans le cas où on s'attend à des cristaux de plus en plus petits) argumente en faveur du choix de la technique d'acquisition de mosaïque d'images MEB associée à l'analyse d'images.

C'est pour ces différentes raisons qu'il est décidé de suivre la dissolution des cristaux grâce à la technique du MEB associé à de l'analyse d'images en plus de celle de la microsonde électronique.

Une perspective d'étude à ce travail consisterait à faire une étude statistique afin de déterminer la taille minimale de la surface ou du volume analysé afin d'être représentatif. Ici nous avons choisi des surfaces très grandes pour s'assurer de la représentativité mais peut-être des surfaces moindres auraient pu suffire.

III.2. Méthodologie de référence pour l'acquisition et le traitement des images MEB

III.2.1. Méthodologie pour l'acquisition des images au MEB

Comme précisé auparavant, la pertinence et la précision de l'analyse d'images MEB dépend de la taille de la surface analysée. Etant donné la taille des cristaux et leur distribution spatiale, les surfaces analysées sont de l'ordre de 2 à 3 mm². L'acquisition automatique d'une telle surface s'effectue sur le MEB Zeiss supra 55 grâce à une option de raboutage dans le logiciel d'analyse Esprit dont les spécificités sont présentées sur la Figure 62. Le raboutage de la mosaïque est réalisé par le logiciel en même temps que les images individuelles sont acquises. Ainsi, à la fin, l'utilisateur obtient la mosaïque d'images finale reconstruite (dimensions maximales en pixels de 10240*7680) et toutes les images individuelles.

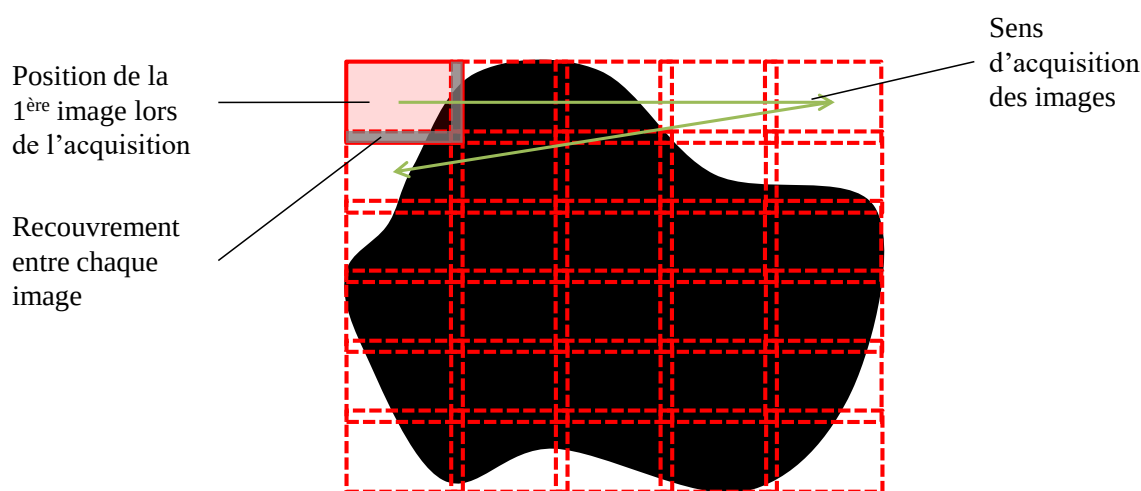


Figure 62 : Schéma présentant le principe de l'acquisition en mode automatique d'une mosaïque de 5*6 images au MEB.

Un protocole d'acquisition des mosaïques d'images dans le cadre d'étude sur la cristallisation dans les verres (Delattre, 2014) est optimisé ici afin de trouver un compromis satisfaisant entre le temps d'acquisition et la résolution des images. Les détails du processus d'optimisation sont présentés en Annexe 6. Ainsi, afin d'optimiser le temps d'acquisition, les images sont acquises à plus faible grandissement, permettant de limiter le temps de déplacement, et le temps de balayage par pixel est abaissé à 8 μ s (contre 16 μ s en conditions d'utilisation classiques). Cependant, afin de garantir une haute résolution des images, les dimensions de celles-ci sont augmentées à leur maximum, à savoir 3072x2304 pixels², permettant une résolution de 0,136 à 0,095 pixel/ μ m. D'autre part, le recouvrement entre les images est fixé à 10 % afin de rendre les algorithmes de reconstruction de la mosaïque plus stables (Preibisch, 2017). Les nouveaux paramètres d'acquisition définis dans cette étude sont reportés dans le Tableau 13. Finalement, le protocole utilisé permet d'acquérir des mosaïques de l'ordre de 3 mm² en moins de 30 min.

	Paramètres d'acquisition des mosaïques d'images
Grandissement	x700 à x1000
Dimensions de l'image (pixel*pixel)	3072*2304
Résolution (pixel/ μm)	0,136 à 0,095
Recouvrement entre les images (%)	10
Durée de balayage par pixel (μs)	8
Durée d'acquisition d'une image (s)	57
Nombre d'images acquises en moyenne par mosaïque	28
Temps moyen d'acquisition d'une mosaïque (min)	<30

Tableau 13 : Paramètres d'acquisition employés lors de cette étude après optimisation pour une surface analysée de l'ordre de 3 mm².

III.2.2. Méthodologie pour le traitement de la mosaïque d'images

Le but ici est d'optimiser une méthodologie d'analyse d'images afin de traiter systématiquement (et autant que possible) les images de façon identique. De cette manière, les sources d'erreur sont limitées et les données peuvent être comparées les unes par rapport aux autres.

Il est important de mentionner que les résultats obtenus avec la méthodologie détaillée ci-dessous ne doivent pas être considérés en tant que valeurs absolues mais les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire en tant que valeurs relatives. Ainsi, c'est la tendance formée par l'ensemble des données pour une même température qui constitue un résultat.

D'autre part, les méthodes de traitement d'images choisies dans cette étude ne prétendent pas être uniques. Il existe en effet une multitude de possibilités pour traiter une image afin d'accéder à la même information. Les méthodes explicitées dans la suite ont été choisies car elles ont été jugées les plus adaptées et les plus simples pour traiter au mieux notre problématique.

i. Cas d'une seule phase cristalline présente dans le verre

Dans les verres S-Cr et Nd-Cr, la seule phase cristalline présente est l'apatite. Le contraste entre le verre et les apatites étant très net, le traitement des images en est facilité. Les images obtenues avec le protocole d'acquisition des images au MEB détaillé dans le paragraphe précédent peuvent être traitées de deux manières.

La première méthode consiste à réaliser le traitement d'images sur les images individuelles simultanément à l'aide d'un stack. Or cette méthode peut entraîner différents biais. En effet, des cristaux peuvent être partagés sur deux images différentes (Figure 63). Ainsi, lors du traitement d'image :

- soit ils sont exclus à l'aide de l'option « Exclude on edges » ce qui introduit un biais sur la fraction cristallisée

- soit ils sont comptabilisés mais alors une erreur est introduite sur leur taille et leur morphologie.

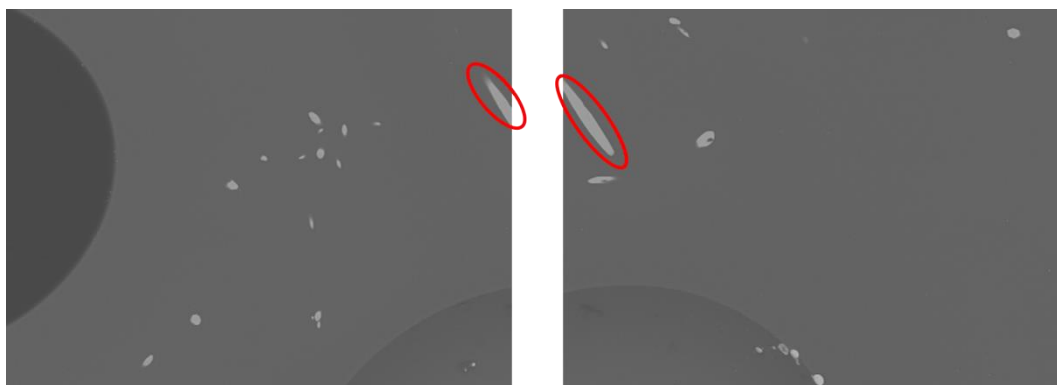


Figure 63 : Exemple d'images individuelles issues d'une même mosaïque où un cristal a été fractionné lors de l'acquisition de la mosaïque (échantillon du verre S-Cr traité à 925°C – 5min).

La seconde méthode de traitement consiste à traiter la mosaïque dans son intégralité. De cette manière, les biais évoqués ci-dessus n'apparaissent pas. C'est cette solution qui est retenue dans l'étude considérée ici.

La première étape de ce traitement consiste à reconstruire la mosaïque d'images. En effet, celle obtenue à l'issue du raboutage a pour dimensions maximales 10240*7680 pixel². Dans les cas où le raboutage conduit à des dimensions supérieures, la qualité de la mosaïque est alors dégradée. *Fiji* ne possédant pas de limite dans le dimensionnement des images, elle peut donc être reconstruite automatiquement à l'aide de la commande « Grid/Collection stitching » du plugin « Stitching » (Preibisch, 2017) (Figure 64, A)).

Du fait à la fois de la durée relativement courte des traitements thermiques de dissolution mais aussi parce que le verre introduit est sous forme de poudre, des bulles peuvent être présentes dans le verre (Figure 64, A)). Dans ces bulles, des artefacts peuvent être observés. De plus, comme vu au paragraphe III.1.2, des pollutions au platine peuvent également être présentes, faussant les résultats de l'analyse d'images. Il convient donc dans une seconde étape de faire un masque qui va venir cacher ces bulles ainsi que toutes les impuretés et ce qui n'est pas du verre, comme la résine (Figure 64, B)). Le protocole détaillé pour la création de ce masque est explicité en Annexe 6.

La troisième étape du traitement d'image consiste à appliquer ce masque sur la mosaïque à l'aide de l'opérateur logique AND dans l'onglet « Image calculator » (Figure 64, C)). Finalement, par un simple seuillage, une image binaire où seuls les cristaux codés en noir sont extraits est obtenue (Figure 64, D)). Sur cette image, une opération de comblement des trous au sein des particules est réalisée (commande « Fill holes ») ainsi qu'une opération afin d'enlever les éventuels pixels solitaires (commande « Noise / Despeckle »).

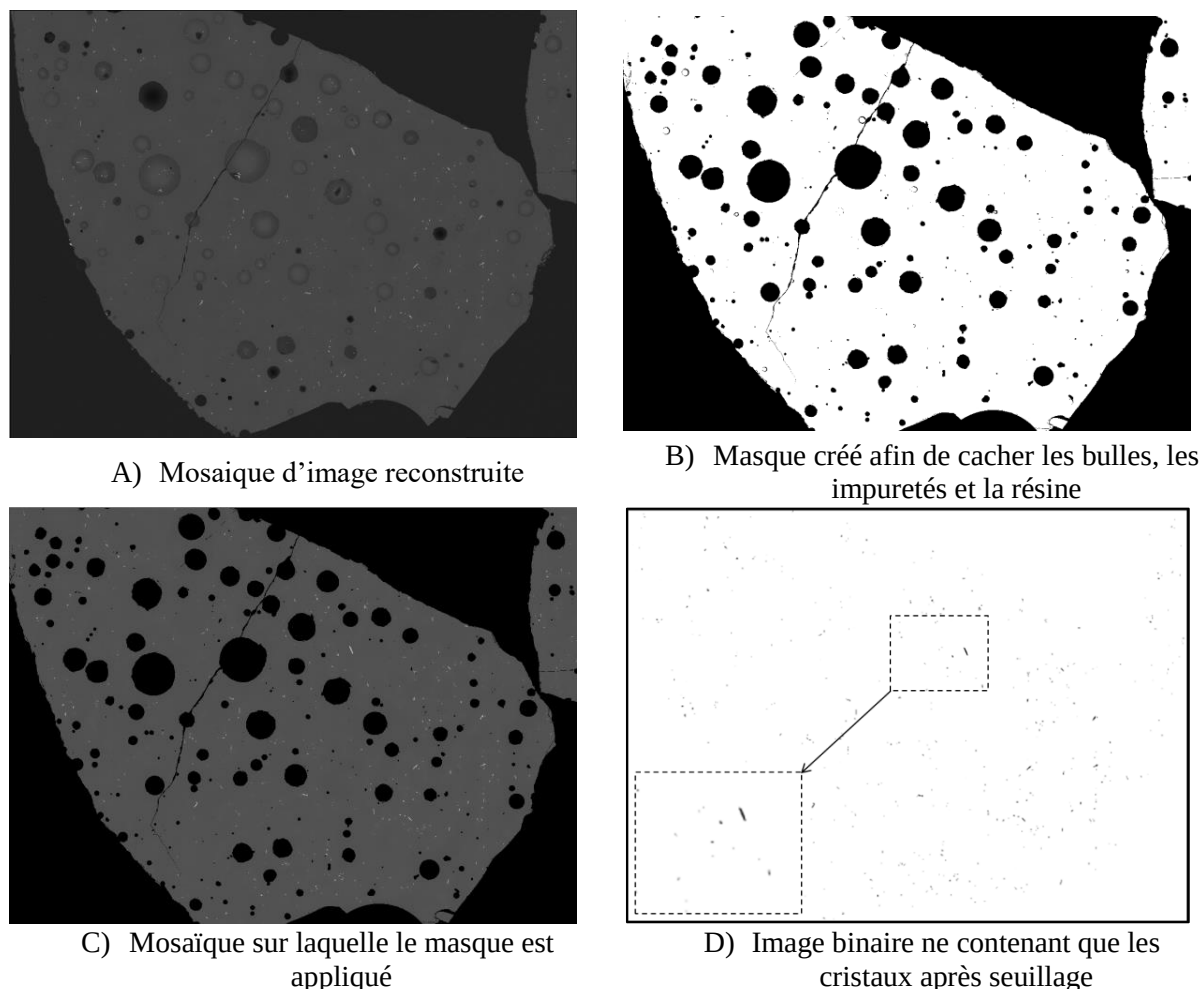


Figure 64 : Exemple des différentes étapes du traitement de la mosaïque d'images sur l'échantillon du verre S-Cr traité à 915°C pendant 7 min.

La fonction « Analyze particle » est ensuite utilisée sur l'image binarisée en prenant soin d'exclure les particules inférieures à $0,2 \mu\text{m}^2$ qui correspondent au bruit¹³. Elle permet ainsi d'avoir accès aux caractéristiques de chaque cristal analysé et à la moyenne de ces caractéristiques pour l'ensemble des cristaux analysés. Dans cette étude, les paramètres d'intérêt retenus sont :

- la surface occupée par les cristaux, la fraction cristalline surfacique est alors obtenue en considérant le rapport [surface totale occupée par les cristaux] / [surface totale verre + cristaux (bulles, résine et autres défauts exclus)] ;
- le périmètre des cristaux.

ii. Cas de plusieurs phases cristallines présentes dans le verre

Dans le verre complexe cristallisé, deux phases cristallines, l'apatite et la powellite, sont présentes. Leur différence de contraste n'étant pas très marquée, des étapes de traitement d'images supplémentaires doivent être effectuées afin de les discriminer. Un nouveau protocole de traitement d'images est mis en place dans ce but.

¹³ Cela correspond en effet à la limite de résolution des images.

Les premières étapes sont les mêmes que celles du protocole établi dans le cas d'une seule phase cristalline : reconstruction de la mosaïque d'images, création et application d'un masque cachant tous les défauts. Il s'agit ensuite de discriminer la phase cristalline la plus claire, ici les apatites. Pour cela, la mosaïque d'images est multipliée par elle-même en 32 bit. Cela permet d'une part d'accentuer les faibles différences de contraste et d'autre part, le travail en 32 bit permet de travailler sur une plus vaste gamme de gris (cf § II.2.5). Cette opération est répétée une seconde fois sur l'image obtenue (ce qui correspond à une image à la puissance 4). Après ces opérations, les apatites se distinguent nettement des cristaux de powellite (Figure 65). Après un passage de cette mosaïque en 16 bit, l'histogramme des gris est ajusté à l'aide de la commande « Enhance Contrast – Normalized ». La mosaïque obtenue est finalement seuillée afin d'obtenir une image binaire sur laquelle seules les apatites apparaissent en noir. Grâce à l'utilisation de la commande « Analyze Particles », les caractéristiques de cette phase peuvent être obtenues.

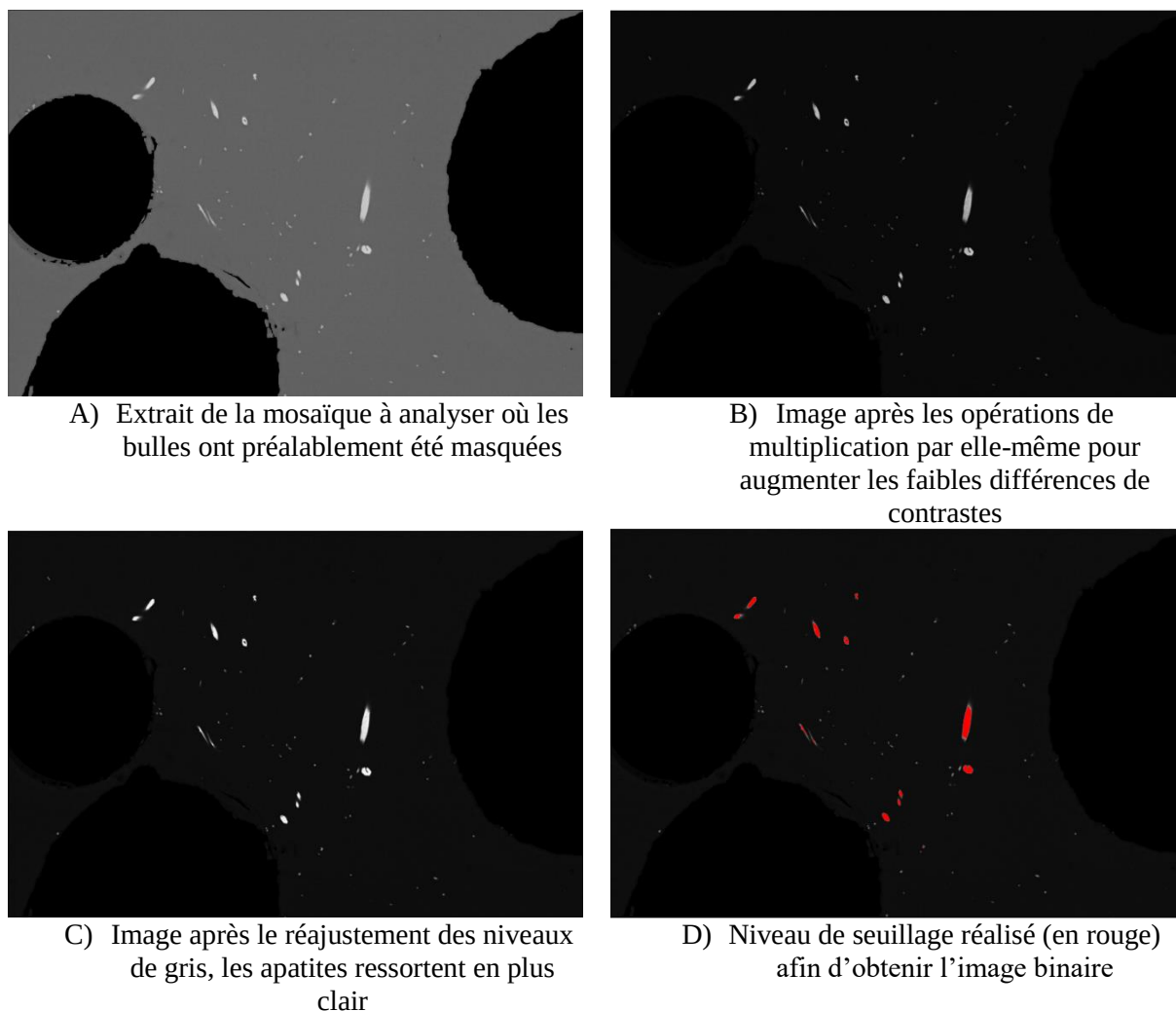


Figure 65 : Etapes du traitement d'images afin de discriminer la phase apatite de la phase powellite dans le verre C-Cr.

Dans un second temps et afin de ne sélectionner que la phase powellite, un seuillage sur la mosaïque avec le masque est effectué. De cette manière, une image binaire sur laquelle les deux phases cristallines apparaissent en noir est obtenue. L'application de l'opérateur logique

XOR entre cette image binaire et l'image binaire ne regroupant que les apatites permet d'obtenir une nouvelle image binaire où seuls les cristaux de powellite sont présents. Néanmoins, comme présenté sur la Figure 66, les bords des apatites peuvent encore être visibles et se présentent le plus souvent sous la forme soit :

- de pixels isolés décrivant le contour de l'apatite. Ils sont alors éliminés à l'aide de la commande « Noise – Despeckle » ou élimination du bruit (Figure 66, configuration (1)) ;
- d'un ensemble de pixels décrivant des formes allongées (Figure 66, configuration (2)). Ils peuvent ne pas être pris en considération dans l'analyse (« Analyze Particles ») en excluant toutes les particules d'une circularité ($4\pi * \text{surface} / \text{périmètre}^2$) inférieure à 0,2.

A l'issue de ces opérations, les caractéristiques de la powellite sont obtenues.

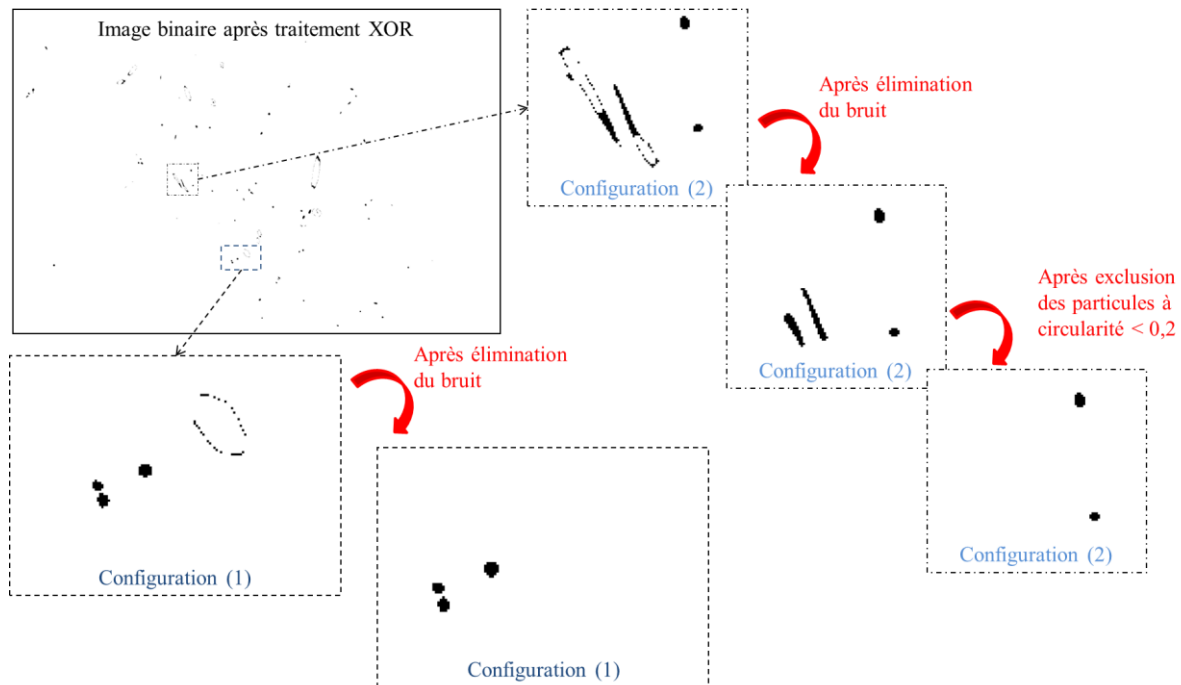


Figure 66 : Configurations sous lesquelles la phase apatite peut être présente sur l'image binaire alors que seule la phase powellite est souhaitée.

III.2.3. Estimation des incertitudes associées au traitement d'images

L'incertitude associée au traitement d'images est un paramètre difficile à quantifier. Les sources de biais identifiées dans cette étude sont :

- le choix de la surface analysée ; cependant d'après l'étude menée au paragraphe III.1, l'analyse d'une très grande surface vis-à-vis de la taille des cristaux permet de s'affranchir de cette source d'erreur ;
- une variation de la méthodologie, cependant celle-ci vient d'être définie et est fixée. Cette source d'erreur est donc exclue ;

- la sensibilité du seuillage lorsque les cristaux sont extraits. Dans cette étape, le seuillage est manuel et se fait selon la sensibilité de l'opérateur. Or, bien que ce dernier ne change pas (ce qui aurait ajouté une erreur plus importante), le niveau de seuillage n'est jamais strictement le même. La source majeure d'erreur provient donc de cette étape et il convient de la quantifier.

Pour cela, une même mosaïque d'images est analysée 3 fois (exemple en Figure 67). La première analyse correspond à celle qui semble la plus juste d'après l'œil d'expert de l'opérateur, les données obtenues correspondent alors aux données de référence. Dans une seconde analyse, un seuillage juste au-delà de celui réalisé pour obtenir la donnée de référence est volontairement effectué (dans la limite du raisonnable). A l'inverse, la troisième analyse consiste à choisir volontairement un seuillage juste en-deçà de celui effectuée pour obtenir la donnée de référence. Ces analyses sont effectuées au total sur 12 échantillons différents dont les fractions cristallines surfaciques sont situées dans la gamme à [0,0026 % - 1,17 %] plus une valeur extrême à 20,50 %.

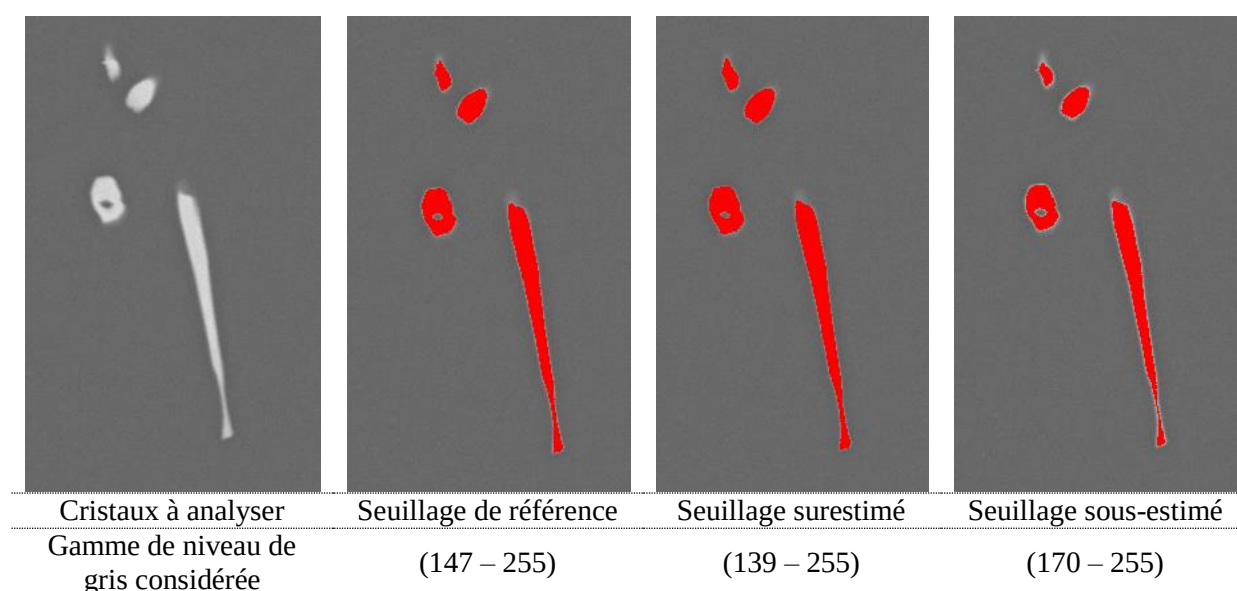


Figure 67 : Exemple de la démarche pour déterminer l'incertitude associée au traitement d'images, entre parenthèses, gamme des gris seuillés.

Le paramètre le plus affecté par ce biais est la fraction cristalline. Pour les autres paramètres tels que le périmètre, l'incertitude est estimée inférieure à 5 %. Le Tableau 14 présente les résultats concernant les erreurs obtenues sur la fraction cristalline surfacique (en % de la fraction cristalline de référence). Ainsi, concernant l'incertitude négative (configuration sous-estimée), les moyenne et médiane ont des valeurs quasi-identiques de l'ordre de 10 % par rapport à la valeur de référence. Concernant les incertitudes positives, celles-ci sont plus dispersées (Figure 68). L'histogramme de ces incertitudes semble suivre une loi normale asymétrique en première approche et peut donc être traité comme tel. Dans ces conditions, un intervalle de confiance est généralement considéré au lieu d'une valeur fixe. Ainsi, il existe 95 % de chance pour que l'incertitude se situe dans l'intervalle $[m - 2\sigma; m + 2\tau]$ où m correspond à la moyenne, σ à l'écart-type des valeurs inférieures à la moyenne et τ l'écart-type des valeurs supérieures à la moyenne, soit un intervalle dans notre cas de [5,25 % –

11,21 %]. Seule la valeur entière de la borne supérieure de cet intervalle est retenue. Ainsi les incertitudes associées à l'analyse d'images sont +12 % et -10 %. Nous avons choisi de la définir à ± 12 %, c'est-à-dire au cas le plus défavorable. Cette estimation est en accord avec celle estimée par Delattre et al. (2013).

Fraction cristalline de référence (% surfacique)	Incertitude négative (% de la fraction cristalline)	Incertitude positive (% de la fraction cristalline)
20,50	7,65	5,54
113	10,9	3,8
0,51	8,6	5,1
0,41	9,92	6,53
0,27	8,9	6,5
0,14	13,27	9,73
0,103	8,7	5,23
0,044	11,9	13,9
0,011	10,5	5,1
0,0026	9,14	12,33
1,17	10,65	5,51
0,165	10,93	4,62
Moyenne (m)	10,09	6,99
Médiane	10,21	5,54
σ	-	0,87
τ	-	2,11

Tableau 14 : Résultats de l'estimation de l'incertitude sur la fraction cristalline due au seuillage de des cristaux sur 12 échantillons. σ correspond à l'écart-type des valeurs inférieures à la moyenne et τ à l'écart-type des valeurs supérieures à la moyenne.

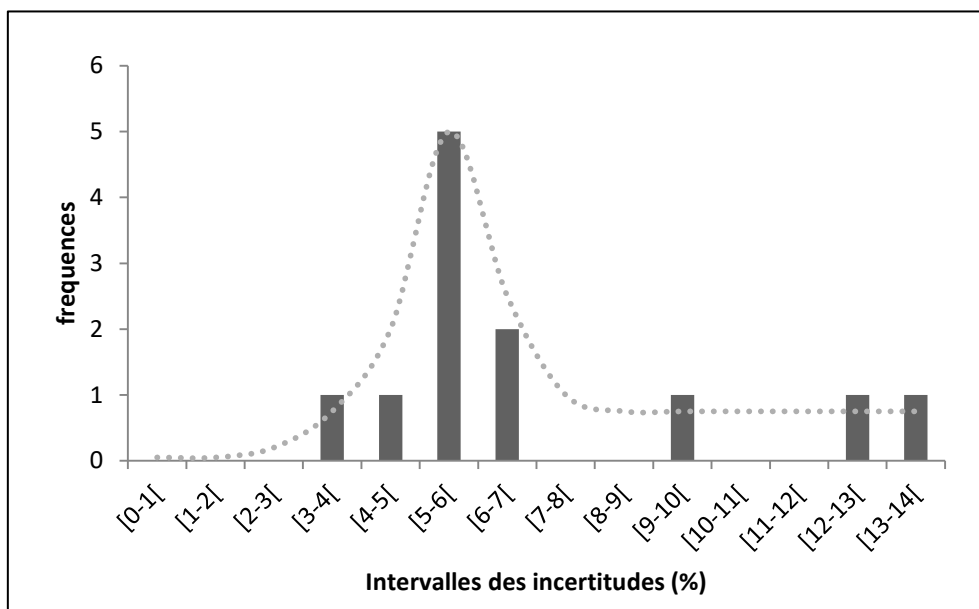


Figure 68 : Histogramme des incertitudes positives sur la fraction cristalline et dues au traitement d'images. On peut voir que les valeurs semblent suivre une loi normale asymétrique (en pointillés).

IV. A travers quel paramètre la dissolution des cristaux peut-elle être suivie au cours du temps ?

L'étude bibliographique présente trois modèles permettant le suivi de la dissolution des cristaux dans un liquide aqueux ou silicaté (cf partie IV chapitre 1). Ces modèles considèrent l'évolution de trois paramètres différents :

- la taille du cristal,
- la composition chimique du liquide environnant à l'infini (c'est-à-dire loin des cristaux),
- la fraction cristalline volumique ou surfacique.

Cette partie s'attache à déterminer lequel de ces trois paramètres est le plus pertinent pour déterminer les cinétiques de dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés d'intérêt pour le nucléaire. Il s'agit donc d'identifier le paramètre permettant d'accéder aux constantes de dissolution de la manière la plus précise et fiable. Cette étude est menée sur le verre S-Cr qui a subi différents traitements thermiques de dissolution à $T \geq T_{\text{liq}}$ (900°C, 910°C, 915°C, 925°C, 930°C et 935°C) pour différentes durées comprises entre 5 et 60 min.

IV.1. Evolution de la taille des cristaux au cours du temps

Dans notre étude, l'évolution des dimensions d'un cristal donné ne peut être suivie simplement car :

- les expériences sont réalisées de manière ex-situ et donc un même cristal ne peut être suivi pour différentes durées de traitement thermique
- les cristaux se présentent sous une variété de taille.

Toutefois, le périmètre moyen des cristaux de cette population peut être étudié au cours de la dissolution. Celui-ci est obtenu par analyse d'images et le modèle du type $a - kt^x$ (cf partie IV chapitre 1) peut donc théoriquement être appliqué.

La Figure 69 présente l'évolution de ce périmètre moyen au cours du temps pour chaque température étudiée. Entre l'état initial et 5 min, la valeur du périmètre moyen remonte jusqu'à des valeurs 2 à 3 fois plus grandes que l'état initial, quelle que soit la température. Cette remontée s'explique par la dissolution de la population formée par les plus petits cristaux initialement présents (cf. Figure 29). Ce type de comportement est décrit par Wang et al. (2009). Pour les durées supérieures et pour toutes les températures, le périmètre moyen présente une décroissance globale. Cependant les courbes présentent des oscillations et ne sont pas clairement détachées les unes des autres. Aucune tendance cohérente en fonction de la température ne se dégage alors qu'une diminution plus rapide est attendue pour les températures les plus élevées.

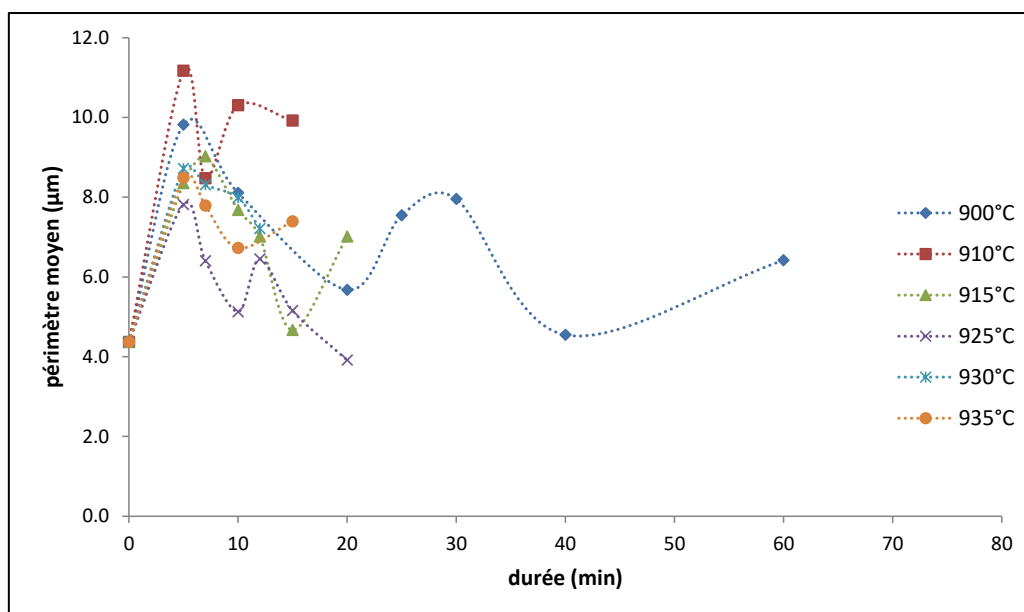


Figure 69 : Evolution du périmètre moyen (μm) des cristaux d'apatite au cours du temps pour chaque température d'étude. Quelle que soit la température, le périmètre moyen ne suit pas une décroissance monotone au cours de la dissolution. Les pointillées sont des guides pour l'œil.

Ce comportement des courbes peut potentiellement être attribué à un phénomène de fragmentation. En effet, l'observation des échantillons au microscope optique en lumière transmise montre que les cristaux subissent un phénomène de fragmentation (Figure 70). Ce dernier conduit donc à augmenter le nombre de petits cristaux et amène donc à complexifier la distribution de la taille des cristaux, accentuant probablement le comportement oscillatoire du périmètre moyen (Wang et al., 2009). Cette fragmentation peut également avoir pour conséquence d'augmenter l'incertitude sur les mesures.

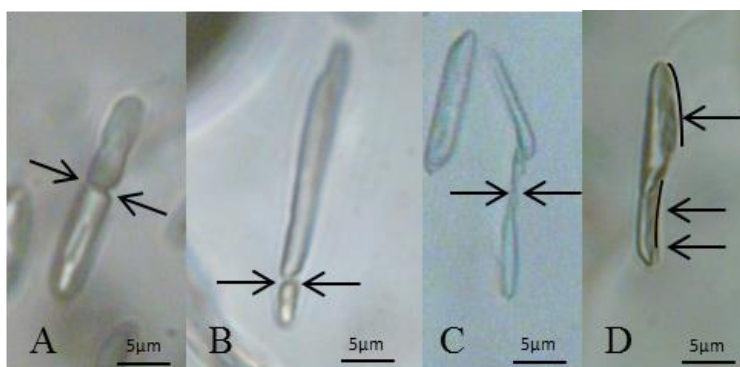


Figure 70 : Cristaux d'apatite dans le verre S-Cr en cours de fragmentation (A et D 910°C – 5min, B 910°C – 10min, D 935°C – 7min)

Par conséquent, le suivi de l'évolution du périmètre moyen ne permet pas d'établir un modèle de dissolution selon une loi du type $a - kt^x$. L'application du modèle le plus courant pour déterminer les cinétiques de dissolution des cristaux dans un liquide silicaté ne s'avère donc pas adapté aux systèmes considérés dans cette étude.

IV.2. Evolution de la composition chimique du liquide environnant

Afin d'évaluer la pertinence du modèle d'Hixson-Crowell (cf § IV.2 chapitre 1) appliqué à la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté, l'évolution de la composition chimique du liquide environnant pour les échantillons traités à 900°C, 915°C, 925°C et 930°C est déterminée par microsonde électronique. L'évolution des teneurs en Nd_2O_3 , CaO et SiO_2 (éléments constitutifs des apatites et donc variant le plus théoriquement dans le liquide) est présentée au cours du temps pour chaque température sur la Figure 71. Les concentrations à $t = 0 \text{ min}$ correspondent à la composition du verre résiduel présentée paragraphe III.1.3 du chapitre 2 (Tableau 3). La silice et le néodyme présentent les plus fortes variations de concentration entre l'état initial et les durées $\geq 5 \text{ min}$, alors que la teneur en calcium est quasi-stable.

Pour les températures supérieures à T_{liq} ($= 905^\circ\text{C}$), la variation des teneurs en SiO_2 et Nd_2O_3 n'est pas marquée entre les différentes durées de traitement thermique au-delà de 5 min de traitement. Les faibles variations visibles d'une durée à une autre sont systématiquement comprises dans l'incertitude de mesure. Ainsi, après 5min de traitement thermique (durée minimale effectuée pour les expériences de cinétiques de dissolution), la quantité de cristaux dissous est suffisante pour atteindre une composition proche de la composition à l'équilibre du soluté pour tout $T > T_{\text{liq}}$. Ainsi, bien qu'il reste des cristaux à dissoudre, leur dissolution ne modifie pas la composition du liquide à l'infini. Ceci correspond à la configuration d'un réservoir infini.

Concernant la cinétique de dissolution à 900°C, température proche de T_{liq} , les teneurs en SiO_2 et Nd_2O_3 n'atteignent pas une valeur palier dès 5min de traitement thermique contrairement aux autres températures. Cela suggère que pour $T < T_{\text{liq}}$, le système est probablement plus long à s'équilibrer, et la variation de la composition du liquide silicaté environnant peut potentiellement être suivie au cours du temps.

Cependant, afin de pouvoir suivre un seul et même paramètre quelles que soient les températures d'étude, il ressort que la composition chimique à l'infini du soluté ne peut être un traceur des cinétiques de dissolution. La composition chimique n'est donc pas choisie comme traceur simple des cinétiques de dissolution des cristaux dans les systèmes considérés.

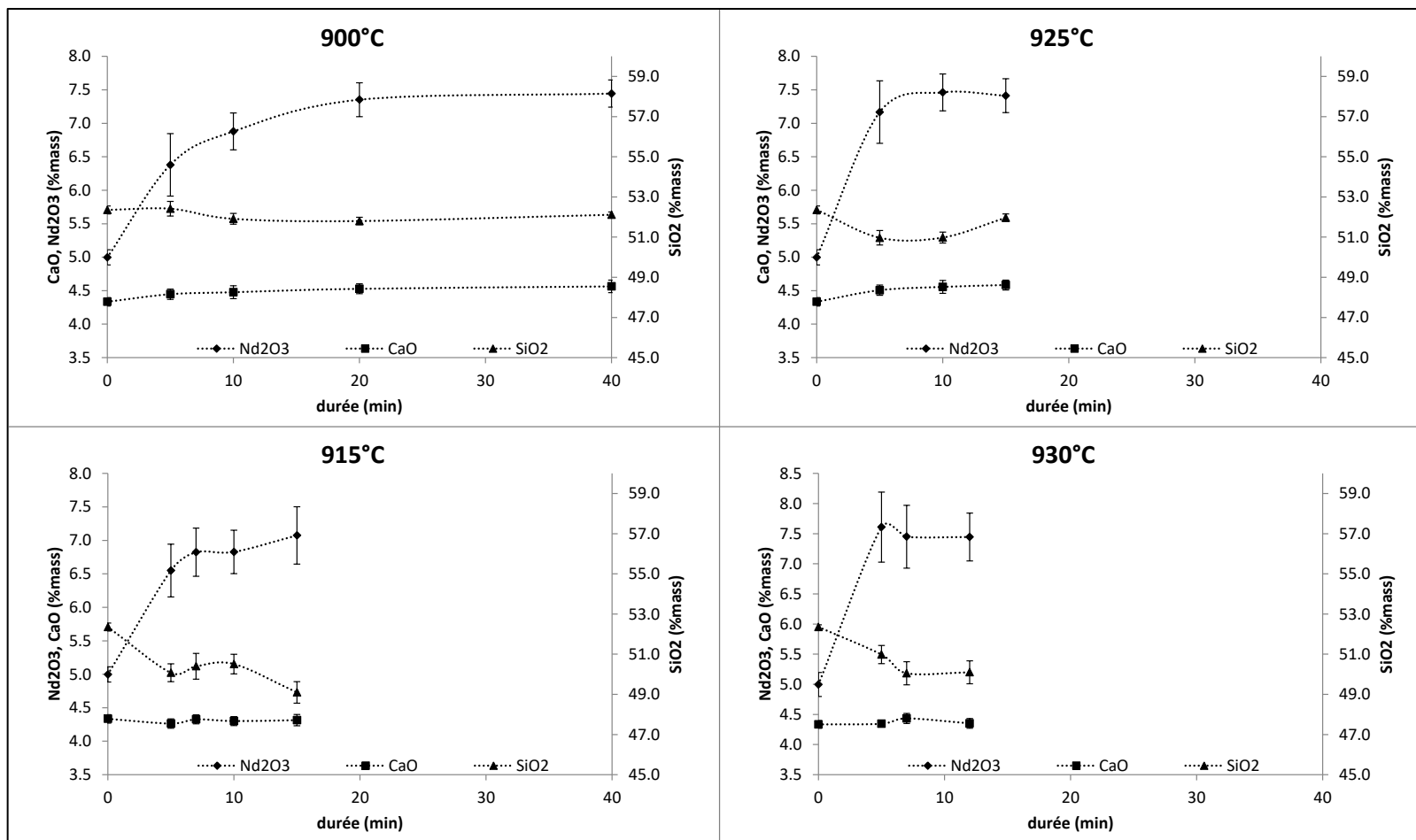


Figure 71 : Evolution des concentrations en Nd_2O_3 , SiO_2 et CaO dans le liquide silicaté (verre S-Cr) loin des cristaux au cours du temps pour 900°C, 915°C, 925°C et 930°C. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

IV.3. Evolution de la fraction cristalline

Le modèle JMAK présenté dans le paragraphe IV.3 du chapitre 1 peut être envisagé pour suivre la dissolution. Celui-ci se base sur l'évolution de la fraction cristalline au cours du temps. Dans le cas de la dissolution, la fraction cristalline doit décroître au cours du temps.

L'évolution de la fraction cristalline surfacique, obtenue grâce à l'application de la méthodologie détaillée partie III.2, est présentée en fonction de la durée de traitement thermique sur la Figure 72. Pour chaque température étudiée, elle décroît au cours du temps jusqu'à des pourcentages très faibles ($<< 0,01\%$) et il est donc possible de suivre la dissolution jusqu'à dans les derniers instants. Par ailleurs, compte tenu des incertitudes expérimentales (cf § III.2.3), les variations observées entre les différents points sont clairement significatives. Enfin, la tendance suivie par les points expérimentaux suit à première vue une exponentielle décroissante, indiquant que le modèle JMAK peut être appliqué.

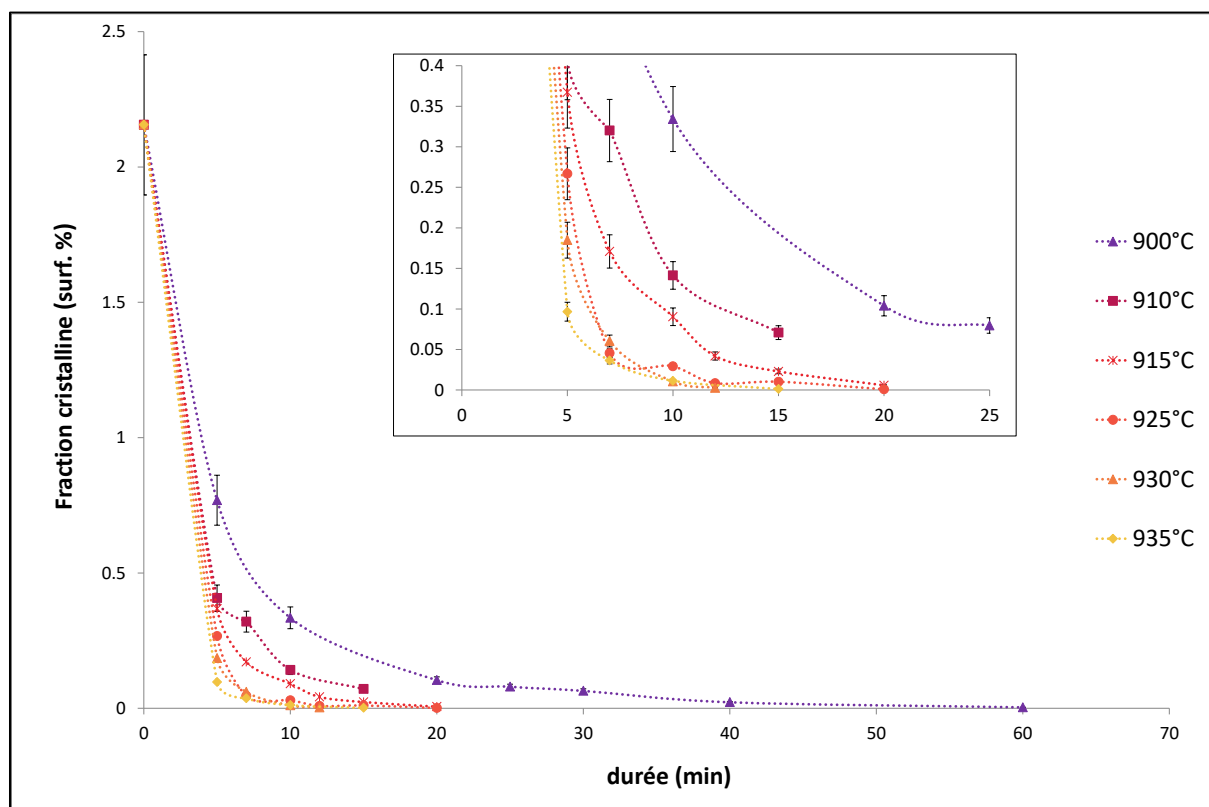


Figure 72 : Evolution de la fraction cristalline surfacique au cours du temps pour 900°C, 910°C, 915°C, 925°C, 930°C et 935°C. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

La fraction cristalline surfacique permet donc de suivre simplement et précisément la dissolution des cristaux en fonction du temps et de la température. L'application du modèle JMAK à ces données est développée dans le chapitre 4. Les données relatives aux cinétiques de dissolution pourront ainsi être extraites.

V. Conclusions du chapitre : une méthodologie de référence

L'objectif de ce chapitre était de déterminer la méthodologie expérimentale la plus adaptée pour caractériser la dissolution de cristaux d'apatite dans un liquide borosilicaté.

Dans un premier temps, ce chapitre s'est intéressé à définir une méthodologie de traitement thermique de dissolution. Des expériences préliminaires ont démontré une volatilité du bore et du sodium dans les liquides étudiés, ce qui complexifie l'étude de la dissolution. Les expériences de dissolution sont donc effectuées en système fermé à l'aide de capsule en platine. Différentes techniques sont retenues afin de caractériser les échantillons *post-mortem* :

- la microscopie optique. L'observation en lumière transmise des échantillons permet d'accéder directement à la forme, au nombre et à la répartition des cristaux dans le volume ;
- le MEB. A l'aide des images en électrons rétrodiffusés et des analyses EDS, il est possible de distinguer les différentes phases cristallines. Par ailleurs, les différentes images acquises peuvent également être exploitées par traitement d'images ;
- la microsonde permet de quantifier les compositions des différentes phases de l'échantillon ;
- la microtomographie X synchrotron qui permet d'accéder aux informations dans le volume de l'échantillon. Comme pour le MEB, les images peuvent également être exploitées par traitement d'images ;
- le traitement d'images. Cette technique permet d'extraire les informations d'une image et ainsi de caractériser et de quantifier les différentes phases cristallines vis-à-vis de leur surface totale par rapport à la surface du verre (ou fraction cristalline) et de leur taille moyenne.

Parmi ces techniques, le MEB et la microtomographie X synchrotron permettent d'accéder aux mêmes informations (fraction cristalline et taille des cristaux). Ainsi, dans un second temps, ces deux techniques sont évaluées l'une par rapport à l'autre. Il est mis en évidence que le MEB permet d'atteindre une meilleure résolution que la microtomographie X, ce qui est important dans un contexte où l'on s'attend à des cristaux de plus en plus petits. De plus, l'analyse surfacique obtenue par MEB conduit à des estimations de paramètres liés aux cristaux du même ordre de grandeur que ceux obtenus par microtomographie X tout en limitant les sources de biais. La technique utilisée pour la suite de l'étude est donc le MEB associé à du traitement d'images. Une méthodologie optimisée pour l'utilisation de cette technique est également présentée.

Enfin, une fois tout ceci établi, la question est de savoir quel paramètre peut être suivi au cours de la dissolution. Trois modèles issus de la littérature avaient été retenus pour caractériser les cinétiques de dissolution. Ces trois modèles s'appuient sur trois paramètres différents : taille des cristaux, composition chimique du liquide environnant, fractions cristallines. L'étude de l'évolution de ces paramètres au cours du temps pour $T \geq T_{liq}$ dans le verre S-Cr montre que la fraction cristalline peut être simplement suivie pour toutes les températures au cours du temps et que les résultats sont plus précis.

Tout ceci permet ainsi de définir une méthodologie de caractérisation de la dissolution des cristaux d'apatite dans les borosilicates fondus étudiés.

Références

- Cabane, H., Laporte, D., Provost, A. (2001). Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(3): 361-373.
- Charron, M. et al. (2000). Image Analysis in Patients with Cancer Studied with a Combined PET and CT Scanner. *Clinical Nuclear Medicine*, 25(11): 905-910.
- Chinn, R. (1994). Grain Sizes of Ceramics by Automatic Image Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(2): 589-592.
- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Delattre, O., Régnier, E., Schuller, S., Allix, M., Matzen, G. (2013). Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379: 112-122.
- Delorme, L. (1998). Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicatés d'intérêt nucléaire ; influence de la structure, Université d'Orléans.
- Duchêne, S., Pupier, E., Le Carlier De Veslud, C., Toplis, M.J. (2008). A 3D reconstruction of plagioclase crystals in a synthetic basalt, *American Mineralogist*, pp. 893.
- Ferreira, T., Rasband, W. (2012). ImageJ User Guide. ImageJ/Fiji 1.46, revised edition, <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146.html>
- Kashif, I., Soliman, A.A., Farouk, H., Sanad, A.M. (2009). Effect of titanium addition on crystallization kinetics of lithium borosilicate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 475: 712-717.
- Lilenstein, L. et al. (2014). Kinetics study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramic containing MgO and ZnO. *Ceramics International*, 40: 11657-11661.
- Maire, E., Pierre, L., Salvo, L. (2016). Tomographie aux rayons X synchrotron appliquée à la science des matériaux. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Marsh, B.D. (1988). Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99(3): 277-291.
- Martias, C., La diffraction des rayons X - support cours magistral donné au sein de l'Institut des Sciences de L'ingénieur de Toulon et du Var. <https://wisitv.wikispaces.com/file/view/Cours+Diffraction.pdf>, consulté le 21/08 2017
- Orlhac, X., Fillet, C., Deniard, P., Dulac, A.M., Brec, R. (2001). Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2): 114-118.
- Packer, H.L., Thomas, C.R. (1990). Morphological measurements on filamentous microorganisms by fully automatic image analysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 35(9): 870-881.
- Preibisch, S., ImageJ Stitching. https://imagej.net/Image_Stitching, consulté le 4 mai 2017
- Pupier, E., Duchene, S., Toplis, M.J. (2008). Experimental quantification of plagioclase crystal size distribution during cooling of a basaltic liquid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(5): 555-570.
- Ruste, J. (2013). Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Souchier, C. (1998). Analyse d'image. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Soulié, C., Libourel, G., Tissandier, L. (2016). Olivine dissolution in molten silicates: An experimental study with application to chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*: 1-26.

- Wang, G. et al. (2009). Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution. *Acta Materialia*, 57: 316-325.
- Zhang, Y., Walker, D., Lesher, C.E. (1989). Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102: 492-513.

Chapitre 4 : Modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté

Chapitre 4 : Modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté

I. Introduction

D'après le chapitre précédent, le principal paramètre retenu pour suivre la cinétique de dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés d'intérêt pour le nucléaire est la fraction cristalline. Ceci suppose l'application du modèle JMAK. Cependant, bien que l'application de ce modèle soit courante pour modéliser la cristallisation dans les liquides silicatés, ceci n'a jamais été effectué à ce jour dans le cas de la dissolution dans ces mêmes liquides. Or, son application a été validée avec succès pour la dissolution de phases métalliques dans un alliage (Ferro, 2013). Le but de ce chapitre est donc de tester l'application du modèle JMAK à la fraction cristalline afin de modéliser la dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés.

Le système étudié dans ce chapitre est le système simplifié S-Cr. Une première partie se consacre à tester l'application de ce modèle et à le valider par une étude des profils chimiques aux interfaces cristaux/liquide pour des températures supérieures à T_{liq} . Une seconde partie s'intéresse à l'application de ce modèle pour $T < T_{liq}$. Ces deux parties font l'objet de deux articles scientifiques. Une troisième partie présente des discussions complémentaires concernant les coefficients de diffusion extraits des profils chimiques et la portée générale de ce modèle.

II. Application et validation du modèle JMAK pour la dissolution des apatites dans le verre S-Cr pour $T > T_{liq}$

II.1. Résumé de l'article intitulé "Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt"

La dissolution des cristaux dans le verre nucléaire fondu est possible par le suivi de la fraction cristalline au cours du temps en mode isotherme. Le modèle alors envisagé pour modéliser les cinétiques de dissolution est donc le modèle JMAK (cf chapitre 1 § IV.3). Cependant, aucun auteur n'a démontré que ce modèle pouvait s'appliquer dans le cas de la dissolution de cristaux dans les silicates fondus alors que son utilisation pour modéliser la cristallisation dans les silicates fondus est courante (Hrma, 2010; Zanotto, 1996). De plus, son application pour la dissolution de phases métalliques dans un alliage a déjà fait l'objet d'une étude (Ferro, 2013).

L'objet de l'article soumis à *Journal of Non-Crystalline Solids* et exposé ci-dessous est l'application de ce modèle aux données expérimentales de dissolution des apatites dans le verre S-Cr pour des températures supérieures à T_{liq} . Une étude des profils chimiques à l'interface cristal/verre est également menée afin de déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution et l'énergie d'activation nécessaire à la dissolution des cristaux dans ce verre. Cette méthode est une méthode classique de caractérisation de la dissolution des cristaux dans

les silicates fondus (Zhang, 2010; Zhang et al., 1989). Ainsi, la confrontation des résultats obtenus par la méthode des profils chimiques et par l'application du modèle JMAK permet de valider l'application de ce modèle à la dissolution de cristaux dans les silicates fondus pour $T > T_{\text{liq}}$.

L'application du modèle JMAK à l'évolution de la fraction cristalline surfacique permet d'extraire les valeurs de l'exposant d'Avrami (permettant de connaître le mécanisme contrôlant la dissolution) et des constantes de dissolution. L'étude de l'exposant d'Avrami permet de conclure sur un mécanisme diffusif. D'autre part, les valeurs des constantes de dissolution suivent une loi d'Arrhenius et permettent d'extraire l'énergie d'activation de la dissolution calculée ici à 496 kJ/mol. Cette valeur est similaire à l'énergie nécessaire rencontrée dans la littérature pour dissoudre un cristal enrichi en terres rares dans un liquide silicaté. De plus, ces conclusions sont identiques à celles obtenues par l'étude des profils chimiques. Ceci permet donc de valider l'application du modèle pour la dissolution des cristaux dans le liquide silicaté.

II.2. Article : “Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt”

Authors : J. Fournier^a, E. Régner^{a*}, F. Faure^b, X. Le Goff^c, H-P. Brau^c, E. Brackx^d, O. Pinet^a

^a : CEA, DEN, DE2D, SEVT/LDMC, Marcoule, 30207, Bagnols-sur-Cèze, France

^b : CRPG, CNRS, Université de Lorraine, 54501, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^c : ICSM, L2ME, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^d : CEA, DEN, DMRC, SA2I/LMAC, Marcoule, 30207, Bagnols-sur-Cèze, France

*corresponding author. Tel: +33 466339314; E-mail address: elise.regnier@cea.fr

Abstract

This work focuses on the dissolution kinetics of rare earth (RE) silicates ($\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ where $\text{RE}=\text{Nd}$) with an apatite structure in a sodium-borosilicate glass melt. Dissolution kinetics were characterized by following the crystalline area fraction by image analysis as a function of time and temperature. Then, a model based on the generalized Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation is proposed to fit the experimental data. This model enables to determine both the mechanism limiting the dissolution (*i.e.* the diffusion) and the activation energy of crystals dissolution in the studied glass system (496 kJ/mol). To support these results, the chemical profiles at the crystal/melt interfaces are measured by microprobe. The conclusions obtained by this last method are in agreement with the conclusions based on JMAK model. All these results allowed to confirm that the JMAK model is well suited to model crystals dissolution in silicate melts.

Key words: Dissolution, diffusion, JMAK model, borosilicate glass, neodymium silicate apatite

1. Introduction

The knowledge of dissolution kinetics is a crucial issue in many scientific fields. For example in geology, the dissolution of crystals in silicate melts, mechanisms, kinetics and chemical evolution of the local environment during the dissolution process are often studied (among others [1-8]). In the domain of high level nuclear waste confinement, the dissolution kinetics of crystals in sodium-borosilicate glass melts has practical importance. Indeed, the radionuclides are confined in a borosilicate glass and the melting process capacity depends, among other, on crystals dissolution kinetics. During the melting process, different types of crystals are likely to precipitate [9-14]. Among these different phases, Rare Earth silicates (RE-silicates) $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ are one of the most common crystallizations.

Two mechanisms can limit dissolution. The first corresponds to interface reactions which are the detachment of species at the crystal's surface. The second is related to diffusion, *i.e.* the mass transport of species within the melt. Because quasi-saturation is rapidly attained at the interface, diffusion is assumed as the mechanism limiting dissolution [2]. In this case,

chemical profiles at the crystals/melt interfaces are constant whatever the experimental duration [1-3]. In more complex cases, the dissolution rate can be influenced due to the density differences between (i) crystal and melt or (ii) melt formed by crystal dissolution and original melt [4].

The purpose of this paper is to evaluate the generalized Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) model for the dissolution of crystals in silicate melts. This model has originally been developed for modeling phases transformations in metals and alloys [15-19]. Its application has been extended to the crystal growth in silicate melts [9, 20-23]. Recently, this model has been applied to fit phase dissolution in metallic melts [24]. However, its application to crystal dissolution in silicate melts remains to be demonstrated. In this study, we propose to test this model in the case of RE-silicate crystals dissolution in a glass melt of nuclear interest.

In this objective, dissolution experiments are conducted on a sodium-borosilicate glass previously thermal-treated to precipitate RE-silicate crystals (about 2 suf. % of crystals). The obtained initial partially crystallized glass is then thermal treated at different durations in isothermal mode above the liquidus temperature (T_{liq} , i.e. the lowest temperature from which no more crystals are expected at the equilibrium) in order to follow the crystals dissolution. According to the literature, the expected limiting mechanism is the diffusion [2]. Two different approaches are so adopted for the study of the dissolution kinetics of RE silicate crystals. On the one hand, the crystals area fraction in glass samples is followed as a function of time in isothermal mode by scanning electron microscopy (SEM) coupled with image analysis [11]. The so-acquired data allow testing the JMAK model in the case of crystals dissolution in a silicate melt. On the other hand, chemical profiles at the crystals/melt interfaces are measured by microprobe on samples previously heat-treated at different durations and temperatures. This method is a standard method to characterize the diffusion coefficients and the activation energy of crystals dissolution in silicate melts. Finally, the confrontation of results obtained with both approaches will allow concluding about the application of the adapted JMAK model to the case of crystals dissolution in silicate melts.

2. Theoretical model for crystals dissolution in silicate glass melt

2.1. JMAK model applied to crystallization in silicate glass melt

The generalized Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) equation, initially defined for isothermal solid-state transformations in metals or alloys [15-19, 25], is used to describe the nucleation and crystals growth processes in silicate glass melt [9, 20-23] and is given below:

$$f_v(t) = f_{veq}[1 - \exp(-(kt)^n)] \quad (1)$$

where $f_v(t)$ is the volume fraction transformed at the time t , f_{veq} the volume fraction transformed at the equilibrium, k is the transformation constant (s^{-1}) and n the Avrami exponent. One way to obtain Eq (1) in the case of crystallization is to consider non-crystallized volume fraction = 1 - crystallized volume fraction. In most cases, the transformation constant k follows an Arrhenius function:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2)$$

where k_0 is the pre-exponential factor, E_a the activation energy of the transformation, R the gas constant and T the temperature in kelvin. The Avrami exponent n is a precious parameter which gives information on the mechanism controlling the phase transformation according to Christian [25]. An estimation of its behavior and value can be obtained by plotting $\ln(\ln((f_v(t)/f_{veq}) - 1))$ vs. $\ln(t)$. If the trend formed by experimental data for a same temperature is linear, that means that the mechanism is continuous during the phase transformation [26]. In this case, the value of the slope, *i.e.* n value, indicates the mechanism controlling the phase transformation [25]. A n value between 0.5 and 1 can be associated to diffusion mechanism limiting the transformation.

2.2. Adaptation of JMAK model to crystals dissolution

In [24, 27], the generalized JMAK equation is applied to model the dissolution kinetics of phases in metallic melts. However, the dissolution of crystals in melts is usually considered as the inverse of crystals growth, since diffusion can limit both crystals growth and dissolution [2]. Similarly, it can be considered that the undissolved volume fraction is equivalent to the crystallized volume fraction, and so the following expression can be proposed for modelling dissolution above the liquidus temperature of crystals (T_{liq}) [27] [24]:

$$f_v(t) = f_{v0} \exp(-(kt)^n) \quad (3)$$

where f_v is the undissolved volume fraction at the time t , f_{v0} the initial crystallized volume fraction, k is the dissolution constant (s^{-1}) and the parameter n is linked to the mechanism controlling the dissolution.

Based on these considerations, we propose to apply this model to the dissolution kinetics of rare earth silicates in a partially crystallized sodium-borosilicate glass melt.

3. Experiments

3.1. Glass synthesis

A parental nine-oxide sodium-borosilicate glass is first prepared. The precursors used are powder samples of oxides (SiO_2 , CaO , Nd_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2), carbonates (Na_2CO_3 , Li_2CO_3) and boric acid (H_3BO_3). The powders are mixed in the right proportions according to the theoretical composition (49.18% SiO_2 , 15.48% B_2O_3 , 10.6% Na_2O , 4.32% CaO , 7.71% Nd_2O_3 , 5.44% Al_2O_3 , 2.49% ZrO_2 , 2.66% ZnO , 2.11% Li_2O in wt. %). This mixture is then put into a Pt-Rh crucible and heated at 1250°C for 3 hours in ambient air. A mechanical stirrer is used during the entire melting to ensure melt homogeneity. The melt is then quenched on a steel plate and 800 g of glass is finally obtained. Visually, this parental glass is pink-colored, transparent and its homogeneity is checked at SEM scale. 100 g of this parental glass is crushed to improve the heterogeneous nucleation during the nucleation-growth thermal treatment of 68 hours at 820°C and thus to promote the homogeneous spatial distribution of crystals in the final partially crystallized glass bulk. This temperature corresponds to the maximum of crystallization fraction in this glass composition [28]. The characterization of this initial partially crystallized glass is presented in section 4.1.

3.2. Determination of T_{liq}

The liquidus temperature (T_{liq}) is defined in thermodynamic as the maximum temperature at which the last crystal is at thermodynamic equilibrium with the glass melt. Two methods validated in a Round Robin test approach and described by Riley et al. [29] are used to determine T_{liq} in the considered system. The first, called the Uniform Temperature (UT) furnace, is a dichotomic method based on 24h thermal treatments at different temperatures. The temperatures are chosen according to successive dichotomies. This method rapidly enables a framing of the liquidus temperature. The second, called the Crystal Fraction (CF) extrapolation method is based on the linear evolution of the equilibrium crystallized fraction as a function of temperature for $T \leq T_{liq}$. The extrapolation of the equilibrium crystallized fraction to zero gives the liquidus temperature (for more details, see [29]). Both methods lead to the same liquidus temperature of RE-silicates in the sodium-borosilicate melt studied here: $905^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

3.3. Thermal treatments for the study of dissolution kinetics

All the experiments to study dissolution kinetics of RE-silicates are performed using the initial partially crystallized glass. Thermal treatments are carried out in a tube furnace in isothermal mode at temperatures around and above the liquidus temperature. The small size of the furnace chamber (80 mm x 30 mm x 20 mm) ensures a good temperature precision with an absolute uncertainty of $\pm 10^{\circ}\text{C}$ and a relative uncertainty of $\pm 2^{\circ}\text{C}$. In order to avoid the volatility of Na and B, thermal treatments are performed in closed systems. About 0.15 g of crushed initial crystallized glass are placed in a platinum capsule of 5 mm in diameter and 15 to 20 mm long. The capsules are closed by folding up them at each end. They are then placed into the hot-furnace and, after a given thermal treatment duration, they are quenched in water in order to avoid crystallizations during cooling. Specific experiments (not described here) allowed checking that no sedimentation of crystals and no convection take place during the dissolution thermal treatments. The experiments are run in isothermal mode at six temperatures around and above T_{liq} (900°C , 910°C , 915°C , 925°C , 930°C and 935°C) and for several durations (at least four) at each temperature. The final glass is retrieved by cutting the capsules, and pieces of glass are then put in epoxy resin and polished in order to be analyzed by microscopy.

3.4. Samples characterization

3.4.1. Characterization of the initial partially crystallized glass

The crystalline phase in the initial partially crystallized glass is characterized by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical diffractometer (X'Pert MPD Pro) set up in the CEA Marcoule. The acquisition conditions are in the Bragg-Brentano geometry with a Cu $K\alpha$ source and equipped with a Ni-filtered and a solid detector X'Celerator. The scan mode is $2\theta = 10^{\circ}$ to 90° (step size $0,017^{\circ}$) for a total time counting of at least 5 h. The EVA software from Bruker AXS company is used to determine crystalline phase.

Microprobe analyses are performed in order to determine the chemical compositions of crystals and the residual glass. A Cameca SX 100 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)

equipped with a Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS) analyzer set up in the CEA Marcoule, is used at 12keV with a 10 nA probe current. The crystal composition is characterized in the initial state with a fixed-focus probe mode. An unfocused mode at 20 μm is used to analyze residual glass composition in order to minimize sodium loss under the electron beam. 15 to 20 point measurements are conducted. The compositions indicated in the paper correspond to the mean value of all measures and the uncertainty for each value is taken as the standard deviation of all measures.

3.4.2. Crystalline area fraction

SEM images acquisition is performed using a Zeiss Supra 55 FEG SEM equipped with a Brucker EDS analyzer set up in the CEA Marcoule. In order to perform image analysis, a mosaic of SEM images is automatically acquired in BSE mode. For each mosaic, an overlap of 10 % between each image is defined and each SEM images has a high resolution (1 pixel is equal to $\sim 0.136 \mu\text{m}$). Thanks to this, a surface of at least 1 mm^2 (corresponding to a mosaic of 4x4 images on average) of glass is analyzed. This area is considerable compared to the crystals size (maximum 30 μm long, 10 μm wide) and distribution, and enables the analysis of a large number of crystals (1000 for the shortest experiment durations and about 100 for the longest durations). This means that it is possible to ensure that the analyzed area is representative of the sample.

Experimental data are obtained from image analysis using the *ImageJ* free software. After thermal treatment, the glass presents bubbles because the initial partially crystallized glass is introduced in the capsule in powder form. By different logical operations and manual thresholdings, bubbles are masked and the area occupied by crystals is extracted and compared to the overall glass area. The ratio of both values gives the “crystalline area fraction”. The uncertainty due to the image analysis is estimated at $\pm 12 \%$ by analyzing several times a set of images. This value is in agreement with previous similar work [11].

3.4.3. Chemical profiles

Chemical profiles are performed with the same microprobe as the one used to obtain the phases compositions in the initial partially crystallized glass. These profiles are measured perpendicular to the crystal/melt interface, from this interface to the homogeneous glass “far from the crystal” for 900°C, 915°C, 925°C and 930°C. To assure that the crystal is not taken into account by the electrons interaction volume (about $3 \mu\text{m}^3$ in this system), the measurements begin a few micrometers (3 μm) from the real crystal edge. This first measurement point corresponds to the point $x = 0$ in the plot of the chemical profiles. Errors on profiles measures are taken as the standard deviation of the measured concentrations in the field of the glass where the liquids is homogeneous (in the profiles, it corresponds to the measurements when the concentration plateau is reached).

4. Results

4.1. Initial partially crystallized state

After the thermal treatment at 820°C for 68 hours, the glass obtained is partially crystallized and is visually pink but opaque. The XRD analysis indicates that only rare earth silicates with an apatite structure of the type $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ are present. The crystalline area fraction f_{s0} is determined to be $2.15 (\pm 0.26)$ surf. % and as expected, crystals are observed in the whole volume of the initial partially crystallized glass. Nevertheless, two size populations can be distinguished (Figure 1). The first one is composed of crystals smaller than $3 \mu\text{m}$ and the second population is composed of crystals larger than $3 \mu\text{m}$. The characterization of crystals composition is performed on the second population and is presented in the Table 1 next to the composition of the residual glass. The homogeneity of the residual glass is checked at the microscopic scale. Its composition is clearly depleted in Nd_2O_3 compared to the parental composition because of the crystallization of RE-silicates which requires a large amount of Nd_2O_3 .

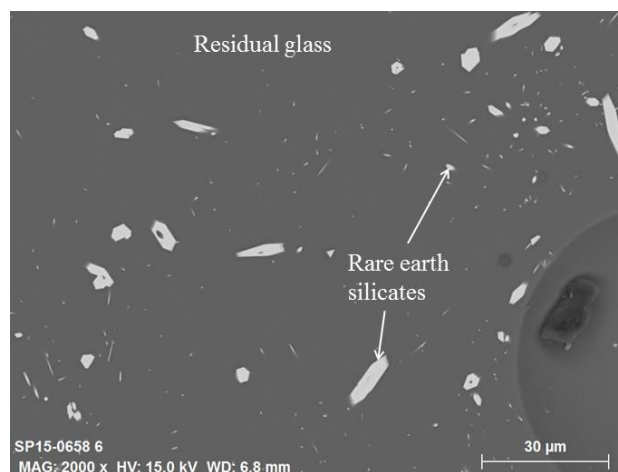


Figure 1: SEM image (BSE mode) of the initial partially crystallized glass.

Table 1: Compositions of crystals and residual glass (in wt. % and mol. %.) measured by EPMA in the initial partially crystallized glass. The values in parentheses correspond to the uncertainties on measurement. The Li_2O value, not measured by EPMA, is taken as the theoretical value.

Oxides	Rare earth silicates composition		Residual glass composition	
	wt. %	mol. %	wt. %	mol. %
SiO_2	20.83 (0.60)	47.30 (0.66)	52.35 (0.20)	57.62 (0.22)
B_2O_3	1.68 (0.33)	3.29 (0.31)	12.67 (0.73)	12.04 (0.70)
Na_2O	<1	-	11.56 (0.23)	12.34 (0.24)
CaO	9.50 (0.38)	23.10 (0.45)	4.33 (0.06)	5.11 (0.07)
Nd_2O_3	64.92 (0.85)	26.32 (0.17)	5.00 (0.11)	0.98 (0.02)
Al_2O_3	<1	-	5.71 (0.07)	3.70 (0.05)
ZrO_2	<1	-	2.43 (0.11)	1.31 (0.06)
ZnO	<1	-	2.75 (0.26)	2.23 (0.22)
Li_2O	-	-	2.11	4.67

4.2. Evolution of the crystalline area fractions

The evolution of the crystalline area fractions as a function of time is presented in Figure 2. Whatever the temperature, the crystals fraction decreases rapidly during the first minutes. For longer durations, the decrease is slower. For $T \geq 915^\circ\text{C}$, the crystalline area fractions rapidly decreases below 0.01 % and at equilibrium, the crystallization fraction is equal to zero (not shown in Figure 2).

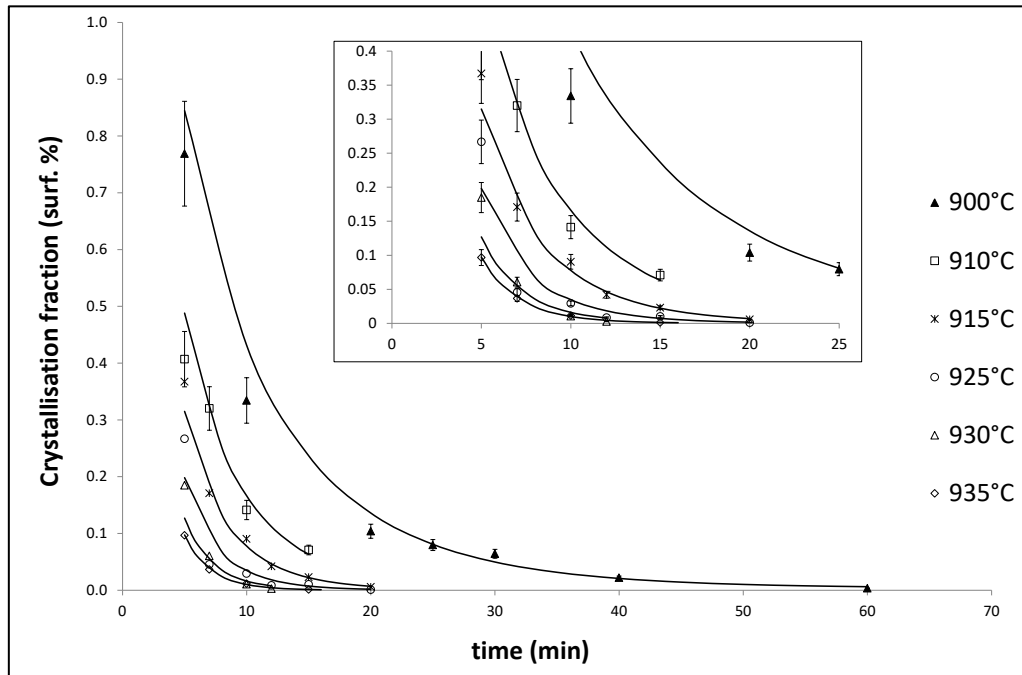


Figure 2: Crystalline area fractions depending on time (min) for different temperatures. The points represent experimental data and the lines the fittings according to Eq (3) using the least square method. The inset graph is a zoom for 0-0.4 % crystalline area fraction and 0-25 min. For better visibility, error bars for 915°C, 925°C, 930°C and 935°C are represented only in the inset graph.

In the case of isotropic crystallization, as in the considered system, the crystalline area fraction is equivalent to the crystalline volume fraction [28]. Therefore, the application of the model to the surface data obtained here is possible even if this model has been developed for transformed volumes.

The plot of $\ln(-\ln(f_s/f_{s0}))$ vs. $\ln(t)$ is presented in Figure 3 in order to characterize the behavior of Avrami exponent n in the JMAK model. For each temperature, the experimental data are fitted by a linear law. Moreover, Figure 3 shows that all the fitting lines are almost parallel. Thus, the Avrami exponents are almost identical for all temperatures with a mean value of 0.84, which is the value considered in the rest of this paper.

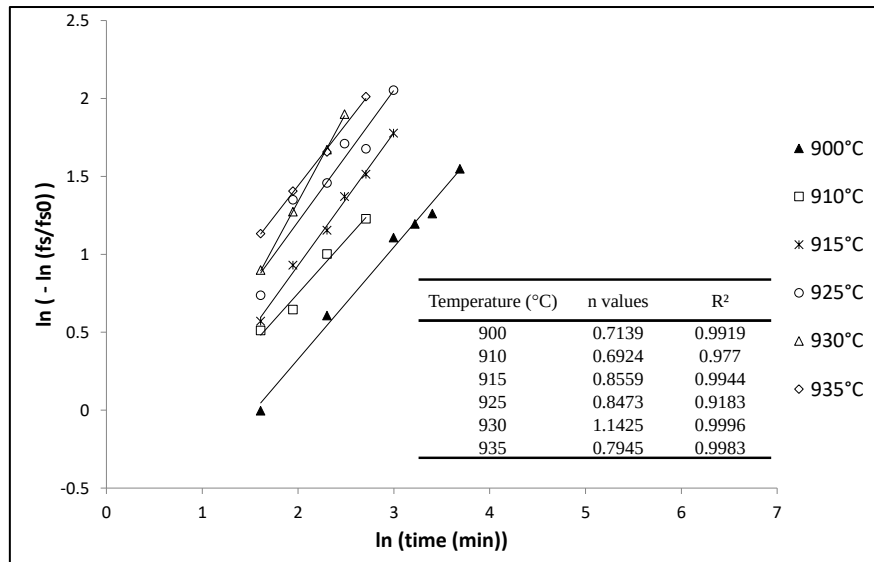


Figure 3: JMAK plot of the crystals area fraction vs. $\ln$ dissolution time (min) for different temperatures. The Avrami exponents n and R^2 are also presented. For more visibility, the uncertainties ($\pm 15\%$) are not shown.

The application of the JMAK model for dissolution is also presented in Figure 2. The initial crystal area fraction f_{s0} is set to 2.15 surf. % and the Avrami exponent is fixed at 0.84. The fit of experimental data obtained by the least squares method gives the dissolution constant k . A good agreement can be seen between the experimental data and the model. The deduced values of the dissolution constants k are presented in Table 2 for each temperature.

Table 2 : Dissolution constants k obtained by the application of Eq (3) for each temperature.

Temperature (°C)	Dissolution constant k (min ⁻¹)
900	0.16
910	0.30
915	0.41
925	0.53
930	0.68
935	0.73

4.3. Chemical profiles

Major chemical profiles are expected for the components of crystals. Nevertheless, because of too small concentration gradients between crystals and glass, SiO₂ and CaO don't show notable chemical profiles beyond 3 μm from the crystal interface. However, Nd₂O₃ profiles can be highlighted. They are fitted as a function of the square root of time in Figure 4. For each temperature, the Nd₂O₃ concentrations present chemical profiles with no uphill diffusion phenomenon. Furthermore, the quite good superposition of the normalized profiles for a given temperature tends to confirm that, as expected, diffusion is the mechanism limiting the dissolution [2]. This conclusion is in agreement with many previous works concerning the

dissolution of minerals in silicate melts [1, 2, 5, 8]: the interface reactions are too quick to be the controlling mechanism, and so diffusion controls the dissolution.

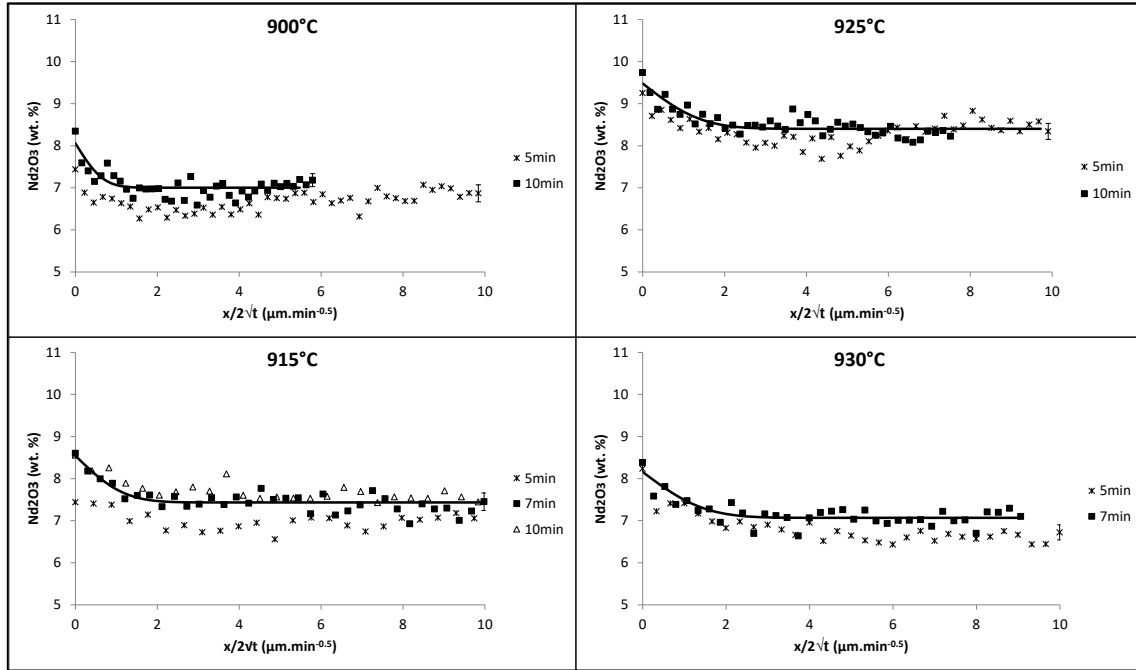


Figure 4 : Chemical profiles of Nd_2O_3 at the crystal/melt interfaces for 900°C, 915°C, 925°C and 930°C. For more visibility, the error bars are presented for each profile only on the last measurement point.

Based on these Nd_2O_3 chemical profiles at the crystals/melt interfaces, the Effective Binary Diffusion Coefficient (EBDC) of Nd in this multi-component sodium-borosilicate melt can be determined using the following expression [2, 3, 8]:

$$C = C_{\infty} + \frac{C_0 - C_{\infty}}{\text{erfc}(-\alpha)} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Nd}t}} - \alpha\right) \quad (4)$$

$$\text{where } \alpha \text{ satisfies: } \sqrt{\pi}\alpha e^{\alpha^2} \text{erfc}(\alpha) = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_c - C_0} \quad (5)$$

In these equations, C is the Nd_2O_3 concentration at the time t along the profile, C_0 is the Nd_2O_3 concentration at the crystal/melt interface ($x = 0$), C_{∞} the Nd_2O_3 concentration in melt far from the interface, C_c the Nd_2O_3 concentration in the crystal, x the distance from crystal and D_{Nd} the Nd-EBDC. The parameters sought by fitting profiles here are C_0 , C_{∞} et D_{Nd} . To obtain this, firstly the method consists in estimating C_0 and C_{∞} in order to calculate α using Eq (5). Then, this α value is introduced in Eq (4) and the fit of experimental profiles gives first values of C_0 , C_{∞} and D_{Nd} . A new α value is then calculated with the new values of C_0 and C_{∞} , and the calculation iterates. After about four or five iterations, all parameters become stable. This method is applied to all Nd_2O_3 profiles using the least squares method. The results are presented in the Table 3.

Table 3 : Parameters of the Eq (4) fitted from the Nd_2O_3 chemical diffusion profiles by the least squares method.

Temperature (°C)	C_0 (wt. %)	C_∞ (wt. %)	D_{Nd} ($\times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α
900	8.03	7.01	1.10	0.0102
915	8.52	7.43	2.83	0.0110
925	9.54	7.43	2.85	0.0111
930	8.16	7.07	4.45	0.0107

5. Results analysis and Discussion

5.1. Application of the generalized JMAK equation

The linearity of the fits in Figure 3 indicates that for each temperature the mechanism controlling the dissolution doesn't change during the dissolution [26]. So the mechanism limiting the dissolution is continuous during the process. The light dispersion of the n values means that the mechanism doesn't change with the temperature above T_{liq} . Moreover, the n value of 0.84 found can be interpreted as a diffusion mechanism [25]. Therefore, whatever the temperature above T_{liq} , the dissolution is limited by the diffusion.

The different values of k presented in Table 2 are plotted in an Arrhenius diagram (Figure 5). Error bars on this data are taken as the standard error for the entire set of data. As expected by the theory, the dissolution constants follow an Arrhenius law ($R^2 = 0.976$). Based on this, the activation energy obtained for the crystals dissolution in this system is about 496 kJ/mol (± 46 kJ/mol).

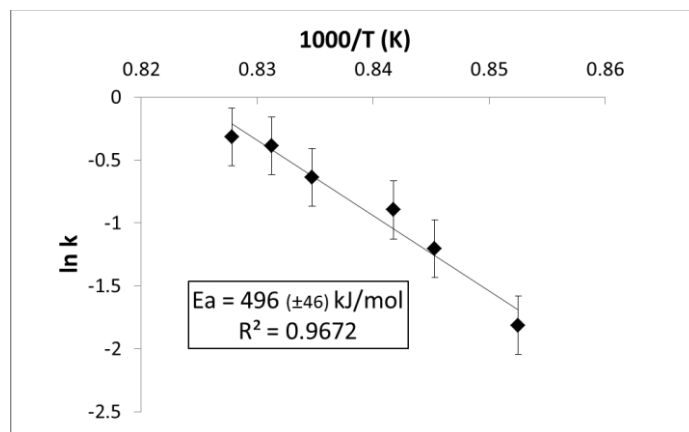


Figure 5: Arrhenius plot of the dissolution constants k . Error bars are taken as the standard error. The activation energy deduced is about 496 kJ/mol.

5.2. Chemical profiles analysis

Figure 4 shows that the chemical Nd_2O_3 -profiles are short and the difference between the concentrations at the interface (C_0) and in the bulk (C_∞) is slight whereas this component is the component which presents the higher concentration difference between the crystal and the melt compositions. Based on these Nd_2O_3 -profiles, the values obtained for the Nd-EBDC

(1.10 to 4.45×10^{-10} cm^2/s) (see section 4.3) are in the same orders of magnitude than EBDC of the Rare Earth (RE) found in the literature in case of chemical diffusion (10^{-8} and 10^{-12} cm^2/s) [30-34]. The values found in this study are plotted in an Arrhenius diagram (Figure 6). The error bars on EBDC values correspond to the standard error obtained from the fit. As expected, this plot shows a linear behavior and the activation energy deduced is 496 kJ/mol (± 63 kJ/mol), which corresponds to the energy necessary to dissolve rare earth silicates in the studied borosilicate melt.

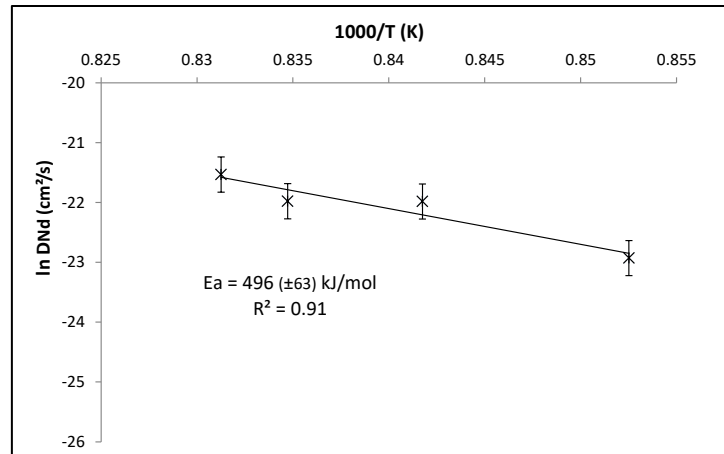


Figure 6: Arrhenius plot of the Nd-EBDC (cm^2/s). Error bars on EBDC are the standard error obtained from the fit. The activation energy for the diffusion of Nd from the crystal to the melt is $496 (\pm 63)$ kJ/mol .

5.3. Discussion on the model validation

The Avrami exponent n value found for the considered system is interpreted as a diffusion mechanism. This interpretation is in agreement with the literature and is moreover confirmed by the analysis of chemical profiles presented in section 5.2. Furthermore, the activation energy deduced from the Arrhenius plot of the dissolution constant k in the JMAK model is $496 (\pm 46)$ kJ.mol^{-1} , *i.e.* the same as the activation energy found by the chemical profiles study. Moreover, this value is in the same orders of magnitude as the activation energy for the dissolution of crystals enriched in RE in silicate melts reported in the literature [30].

Thus, this validates the generalized JMAK model for the dissolution of crystals in borosilicate glass melt for $T > T_{\text{liq}}$. The model can therefore be used as a powerful tool to determine the dissolution rates of crystals in a melt. Moreover:

- it has the advantage of being applicable to a population of crystals, while most of dissolution models reported in literature for the study of crystals dissolution in silicate melts follow the dissolution of an isolated crystal.
- it can be applied with area fractions if they are representative of the volume fractions. This is interesting as area fractions may sometimes be easier to get than volume fractions.

- even if this model is mathematically not able to fit the total disappearance of crystal ($f = 0$), it describes very well the very small crystalline fractions (in this study: down to 0,003 %).

However, the authors would like to draw attention to the fact this model has not been tested in presence of convection or sedimentation of crystals. .

6. Conclusions

The dissolution kinetics of rare earth silicates in a sodium-borosilicate glass is studied for $T > T_{liq}$ by following the crystalline area fraction according to time and temperature in an initial partially crystallized borosilicate glass. The obtained crystals fractions allow to test the relevancy of the generalized JMAK equation to the crystals dissolution in silicate melts. Its application reveals a good agreement between the fit and the experimental data. Moreover, it allows to conclude that the diffusion is the mechanism limiting the dissolution, as assumed in the literature, and the activation energy of the dissolution is about 496 kJ/mol, which is in agreement with activation energies already reported in the literature for the dissolution of RE-enriched crystals in silicate melts. In addition, a study of chemical profiles at crystals/melt interfaces validates the conclusions obtained by the application of the considered model. Therefore, the generalized JMAK equation can be used as a powerful tool to determine the dissolution rates of crystals in a melt.

Acknowledgements

The authors gratefully thank AREVA and EDF for their financial support. V. Lemaitre, C. Vallat and L. Campayo must also be thanked for their time and their help on the Zeiss SEM as well as M. Fournier for his advices.

References

- [1] L.-C. Kuo, J. Kirkpatrick, Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, *American Journal of Science*, 285 (1985) 51-90.
- [2] Y. Zhang, D. Walker, C.E. Lesher, Diffusive crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102 (1989) 492-513.
- [3] Y. Zhang, Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 72 (2010) 5-59.
- [4] R.C. Kerr, Convective crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121 (1995) 237-246.
- [5] C.H. Donaldson, The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt, *Mineralogical Magazine*, 49 (1985) 683-693.
- [6] C.S.J. Shaw, The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350°C, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139 (2000) 509-525.
- [7] A. Acosta-Vigil, D. London, T.A. Dewers, G.B. Morgan, Dissolution of corundum and andalusite in H₂O-saturated haplogranitic melts at 800°C and 200 MPa: constraints on diffusivities and the generation of peraluminous melts, *Journal of Petrology*, 43 (2002) 1885-1908.
- [8] Y. Chen, Y. Zhang, Clinopyroxene dissolution in basaltic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 5730-5747.

- [9] P. Hrma, Crystallization during nuclear waste glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 3019-3025.
- [10] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, Crystallisation of simulated borosilicate high-level waste produced on a full-scale vitrification line, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 2989-3001.
- [11] O. Delattre, E. Régnier, S. Schuller, M. Allix, G. Matzen, Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379 (2013) 112-122.
- [12] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, in: *Chimie Inorganique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2004.
- [13] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, in: *Chimie Inorganique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2007.
- [14] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, in: *Chimie Inorganique, Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2011.
- [15] A.N. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk., SSSR Ser Fiz.*, 3 (1937) 355.
- [16] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reactions Kinetics in processes of nucleation and growth, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135 (1939) 416-458.
- [17] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103-1112.
- [18] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212-224.
- [19] M. Avrami, Kinetics of Phase change. III. Granulation, phase change and microstructure, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177-185.
- [20] X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, modélisation de son évolution à long terme, in: *Matière condensée, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc*, 1999.
- [21] P.K. Gupta, G. Baranta, I.L. Denry, DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 (2003) 254-269.
- [22] I. Kashif, A.A. Soliman, H. Farouk, A.M. Sanad, Effect of titanium addition on crystallization kinetics of lithium borosilicate glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 712-717.
- [23] E.D. Zanotto, The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization, *Thermochimica Acta*, 280 (1996) 73-82.
- [24] P. Ferro, A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels, *Acta Materialia*, 61 (2013) 3141-3147.
- [25] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, 2nd edition ed., 1975.
- [26] J.W. Elmer, T.A. Palmer, E.D. Specht, Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A (2007) 464-475.
- [27] G. Wang, D.S. Xu, N. Ma, N. Zhou, E.J. Payton, R. Yang, M.J. Mills, Y. Wang, Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution, *Acta Materialia*, 57 (2009) 316-325.
- [28] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, in: *Ecole*

doctorale Energies, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers, Université d'Orléans, 2014.

[29] B.J. Riley, P. Hrma, J.D. Vienna, M.J. Schweiger, C.P. Rodriguez, J.V. Crum, J.B. Lang, J.C. Marra, F.C. Johnson, D.K. Peeler, C. Leonelli, A.M. Ferrari, I. Lancellotti, J.-L. Dussosoy, R.J. Hand, J.M. Schofield, A.J. Connelly, R. Short, M.T. Harrison, The Liquidus Temperature of Nuclear Waste Glasses: An International Round-Robin Study, *International Journal of Applied Glass Science*, 2 (2011) 321-333.

[30] R.P. Rapp, B.E. Watson, Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94 (1986) 304-316.

[31] W.A. Perez, T. Dunn, Diffusivity of strontium, neodymium, and lead in natural rhyolite melt at 1.0 GPa, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996) 1387-1397.

[32] J.E. Mungall, D.B. Dingwell, M. Chaussidon, Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 2599-2610.

[33] J. Koepke, H. Behrens, Trace element diffusion in andesitic melts: an application of synchrotron X-ray fluorescence analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2001) 1481-1498.

[34] H. Behrens, M. Hahn, Trace element diffusion and viscous flow in potassium-rich trachytic and phonolitic melts, *Chemical Geology*, 259 (2009).

III. Application du modèle JMAK à la dissolution des apatites dans le verre S-Cr pour $T < T_{liq}$

III.1. Résumé de l'article intitulé « Application of the JMAK model for crystals dissolution kinetics in a borosilicate melt »

La partie précédente montre que l'application du modèle JMAK à la dissolution des apatites dans le liquide borosilicaté S-Cr est validée pour $T > T_{liq}$. Or comme cela a pu être précisé paragraphe IV.1.1 du chapitre 2, la dissolution des cristaux peut également intervenir pour $T < T_{liq}$ bien que la fraction cristalline à l'équilibre ne soit pas nulle. Il s'agit donc ici de tester l'application de ce modèle à la dissolution des cristaux dans un liquide borosilicaté pour des températures inférieures à T_{liq} . Ceci fait l'objet de l'article ci-dessous qui sera soumis à *Journal of Non-Crystalline Solids*.

Comme dans l'article précédent, le système étudié est la dissolution des apatites dans le verre S-Cr en mode isotherme pour 4 températures inférieures à T_{liq} . Les différents paramètres suivis au cours de la dissolution sont la fraction cristalline, le périmètre moyen et la morphologie des cristaux ainsi que les profils chimiques à l'interface cristal/liquide.

L'application du modèle JMAK aux fractions cristallines montre que la dissolution est contrôlée par la diffusion des éléments constitutifs des cristaux dans le liquide borosilicaté et l'énergie d'activation déduite vaut 475 kJ/mol. Ces résultats, en plus d'être en accord avec la littérature, sont identiques aux conclusions obtenues lors de l'application du modèle JMAK pour $T > T_{liq}$ dans le même système. Cette continuité de la dissolution des apatites autour de T_{liq} est également confirmée par l'étude des profils chimiques. Ceci montre donc tout d'abord que le modèle est applicable pour $T < T_{liq}$ mais également que les caractéristiques de la dissolution (mécanismes, énergie d'activation) sont les mêmes. Malgré un équilibre thermodynamique différent, la dissolution des cristaux suit le même processus pour $T < T_{liq}$ et $T > T_{liq}$. Ainsi, la dissolution des cristaux dans un liquide borosilicaté peut être étudiée quelle que soit la température autour de T_{liq} .

Cependant, l'étude de la morphologie des cristaux montre une différence de formes des cristaux lors de la dissolution selon si la température d'étude est supérieure ou inférieure à T_{liq} . En effet pour $T > T_{liq}$, un phénomène de « fragmentation / attaque » des cristaux est visible au cours de la dissolution. Ce mécanisme supplémentaire permet selon nous d'expliquer les différences de valeur de l'exposant d'Avrami rencontrées selon la position par rapport à T_{liq} et peut également expliquer le comportement oscillatoire du périmètre moyen pour $T > T_{liq}$.

III.2. Article « Application of the JMAK model for crystals dissolution kinetics in a borosilicate melt »

Authors : J. Fournier^a, E. Régnier^a, F. Faure^b, X. Le Goff^c, H-P. Brau^c, E. Brackx^d, O. Pinet^a

^a : CEA, DEN, DE2D, SEVT/LDMC, Marcoule, 30207, Bagnols-sur-Cèze, France

^b : CRPG, CNRS, Université de Lorraine, 54501, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^c : ICSM, L2ME, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^d : CEA, DEN, DMRC, SA2I/LMAC, Marcoule, 30207, Bagnols-sur-Cèze, France

*corresponding author. Tel: +33 466339314; E-mail address: elise.regnier@cea.fr

Abstract

In literature, a previous work validates the application of the generalized JMAK equation to model the crystals dissolution kinetics in silicate melts for $T > T_{liq}$. Because the dissolution can happen for temperatures below T_{liq} , the purpose of this work is to test this model for $T < T_{liq}$. In this target, the dissolution kinetics of rare earth (RE) silicate in a borosilicate melt are studied by following the evolution of the crystals fraction according to time in isothermal mode. The application of the model allows knowing the mechanism limiting the dissolution (*i.e.* the diffusion) and the activation energy of the dissolution (475 kJ/mol). These conclusions, in agreement with literature, are the same than the ones resulting from the model application for $T > T_{liq}$. This shows the continuity of the dissolution process around T_{liq} which is in addition confirmed by the chemical profiles at the crystal/melt interface. Moreover, it validates the application of the JMAK model for the crystals dissolution whatever the temperature around T_{liq} . Furthermore, the study of the crystals morphologies during the dissolution indicates that a mechanism called “the crystals attack / splitting” occurs for $T > T_{liq}$ and leads to a change in the value of the Avrami exponent.

Key words: dissolution, JMAK model, diffusion, borosilicate melt, neodymium silicate crystals

1. Introduction

The dissolution kinetics of crystals in silicate melts are a current issue in many fields. In geology for example, getting knowledge on the dissolution of some specific crystals allows to better know the history of magmas [1]. In the glass industry, the melting process capacity depends among others on the dissolution kinetics of the parasitic crystallizations. For example for nuclear wastes glass melting, determining the dissolution rates of Rare Earth (RE) silicate crystals $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ with an apatite structure, which are one of the most current crystallizations [2-5] has a practical importance.

Dissolution is a process limited by two mechanisms. The first one corresponds to the detachment of atoms at the interface between crystal and melt named the interface reactions. The second one corresponds to the mass transport from the crystal within the melt, *i.e.* the

diffusion. The dissolution of crystals in silicate melts is assumed to be limited by the diffusion because the interface reaches the quasi-saturation very quickly (less than 0.2 s according to [6]). This diffusion is characterized by identical profiles at crystal/melt interface after normalization by the square root of time [6-11]. In addition, if convection or crystals sedimentation are observed, the dissolution rates can be strongly impacted [12-16].

The generalized Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) equation, usually applied for modeling the crystals fraction during the crystallization process in silicate melts [17-20], has been recently successfully applied for the crystals dissolution in silicate melts for $T > T_{liq}$ [21]. However, crystals dissolution can happen below T_{liq} . Indeed, as demonstrated by many authors [22-24], the equilibrium crystalline fraction depends on temperature. So a change of temperature leads to a change of the equilibrium state. In order to attain the new equilibrium crystalline fraction, crystals dissolution can happen. Nevertheless dissolution characteristics (mechanism, activation energy) could be different because the equilibrium state below T_{liq} (crystals-liquid system) and above T_{liq} (crystals-free liquid) is different. In this paper we propose to study the dissolution for $T < T_{liq}$ by studying the application of the JMAK model.

In this intention, this study focuses on the dissolution kinetics of RE-silicate crystals (RE = Nd) in a sodium-borosilicate melt similar to the nuclear melt for $T < T_{liq}$. The crystalline fraction is followed as a function of time by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with image analysis. The JMAK model is then applied on these experimental data. A large part of this publication is dedicated to discuss on the applicability of this model for $T < T_{liq}$ and its continuity around T_{liq} , the significance of the terms in JMAK model and the mechanism.

2. The JMAK model for the crystal dissolution in silicate melts for $T < T_{liq}$

The generalized Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) equation, initially developed for the phase transformation in metals and alloys [25-30] is proposed by some authors [31, 32] for the modeling of the dissolution kinetics of particles in metallic melts. The considered models are:

$$\text{for } T > T_{liq}, \quad f_v(t) = f_{v0} \exp(-(kt)^n) \quad (1)$$

$$\text{for } T < T_{liq}, \quad f_v(t) = f_{veq} + (f_{v0} - f_{veq}) * \exp(-(kt)^n) \quad (2)$$

where f_v is the undissolved volume fraction at the time t , f_{veq} the crystallized volume fraction at the equilibrium below T_{liq} , f_{v0} the initial crystallized volume fraction, k is the dissolution constant (s^{-1}) and n the Avrami exponent. In case of diffusion control, the dissolution constant k follows an Arrhenius law:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (3)$$

where k_0 is the pre-exponential factor, E_a the activation energy of the transformation, R the gas constant and T the temperature in Kelvin. The Avrami exponent is linked to the mechanism limiting the phase transformation [30]. Its behavior can be estimated by plotting logarithm of the normalized crystalline fraction vs logarithm of time, $\ln\{-\ln[(f_v -$

$f_{veq})/(f_{v0} - f_{veq})\}} \text{ vs. } \ln(t)$ if we consider Eq (2). If the data at a given temperature follows a linear law, the mechanism is continuous during the phase transformation [33] and the value of the slope, *i.e.* n , indicates the type of mechanism controlling this transformation [30]. For example, a n value between 0.5 and 1 is interpreted as a diffusive mechanism.

In [21], we have already validated the application of this model to the dissolution of crystalline phases in sodium-borosilicate melt for $T > T_{liq}$. The purpose of this paper is to test for $T < T_{liq}$.

3. Experimental procedures

3.1. *Materials for the dissolution experiments*

In order to study the dissolution kinetics of RE-silicate (RE=Nd) with an apatite structure in a silicate melts, a 9-oxides sodium-borosilicate glass thermally treated at 820°C for 68 hours in order to crystallize RE-silicate is considered. The synthesis method and the characteristics of this initial partially crystallized glass are presented by [21]. The initial crystalline area fraction is determined at 2.15 (± 0.26) surf. % and it is characterized by two crystals populations: the first one composed of crystals smaller than 3 μm and the second one of crystals larger than 3 μm (Figure 1). The liquidus temperature (T_{liq}), *i.e.* the minimal temperature for which there are no more crystals in the liquid at the equilibrium state, is determined at $905^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ according to the protocol described in [21].

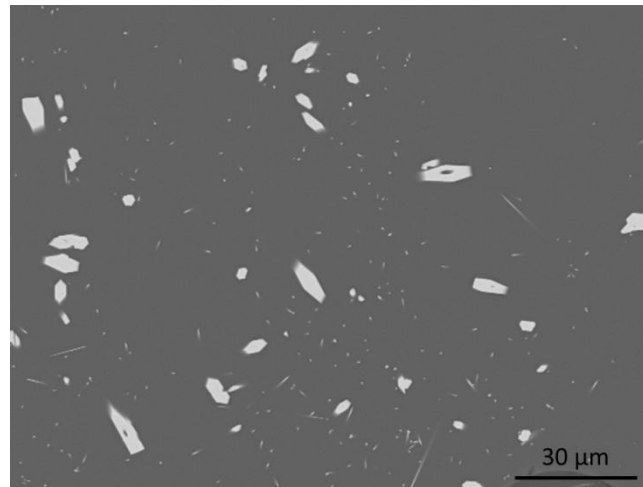


Figure 1 : Glass thermally treated at 820°C for 68 hours in order to crystallize rare earth silicates (in white). Two size populations are observed.

The protocol to perform the dissolution experiments is the same as the one described in [21]. The dissolution experiments are conducted in isothermal mode at 5 temperatures below T_{liq} (900°C, 890°C, 885°C, 880°C and 870°C) but above the temperature of the crystallization treatment (820°C). For each temperature, 4 to 7 durations between 5 and 180 min are conducted.

3.2. Samples characterization

Samples are mainly characterized by following their crystalline area fraction (f_s) as a function of temperature and duration of dissolution thermal treatments. To do that, the methodology, already presented in [21], consists in acquiring a large SEM highly-resolved image ($\sim 2\text{mm}^2$) and then in analyzing it in order to extract the crystalline area fraction, that means the [crystallized area / sample area] ratio. As detailed in [21], the sample area is “cleaned” of bubbles or other defects. The equipments used are a Zeiss Supra 55 FEG SEM equipped with a Brucker EDS analyzer located in the CEA Marcoule for the acquisition of the SEM images and the *ImageJ* free software for the images analysis. The uncertainty on these data corresponds to the uncertainty estimated by [21], *i.e.* $\pm 12\%$, which is in the same orders of magnitude than the uncertainty determined in other similar previous work [34]. By the images analysis the average perimeter of crystals can also be obtained. It corresponds to the mean value of all perimeters values obtained for each crystal analyzed during the images analysis process. The uncertainty on the average perimeter is estimated at $\pm 5\%$ by analysing a set of mosaics several times.

Chemical profiles at crystals/melt interfaces are performed thanks to a Cameca SX 100 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) equipped with a Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS) analyzer located in the CEA Marcoule. The acquisition procedure of chemical profiles is detailed by [21] and is not presented in this paper.

The Olympus BX60 optical microscopy equipped with a CCD photo camera is used in transmitted light in order to characterize in 3D the morphologies of crystals during the dissolution process.

4. Results

4.1. Crystals area fractions

Figure 2 presents the evolution of the crystalline area fraction as a function of time. For each temperature, the crystalline fraction decreases rapidly between 0 and 60 minutes and then tends to an equilibrium crystalline fraction. As expected by the theory [22, 23], the more the temperature is closed to T_{liq} , the lower is the equilibrium crystalline area fraction.

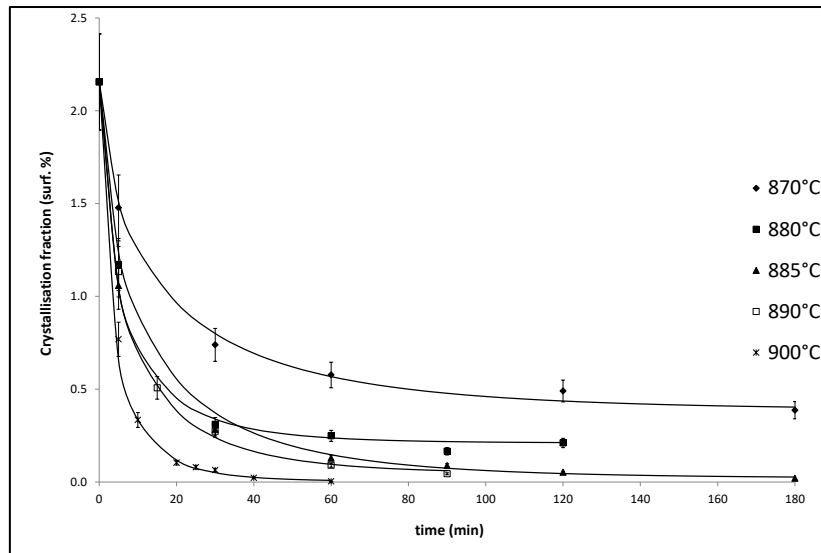


Figure 2: Evolution of the crystalline fractions depending on time for different temperatures. The points represent experimental data and the curves the fits according to Eq (2) thanks to the least square method. Uncertainties on crystalline fractions are estimated to 12 %.

In case of isotropic crystallization as it is the case in the system considered in this paper, the crystalline area fraction can be related to the crystalline volume fraction [5]. Therefore, the application of the model to our surface data is possible even if this model has been developed for transformed volumes.

The behavior of Avrami exponent n in the JMAK model is characterized by plotting $\ln(-\ln((f_s - f_{seq}) / (f_{s0} - f_{seq})))$ vs. $\ln(t)$ (Figure 3). The equilibrium crystalline fraction f_{eq} is set to the value of the crystalline fraction for the longest experimental duration for each considered temperature. For each studied temperature, the experimental data are fitted by a linear law. The values of Avrami exponents n are little scattered with a standard deviation at 0.08. In the following, the Avrami exponent is set to the mean value *i.e.* 0.65.

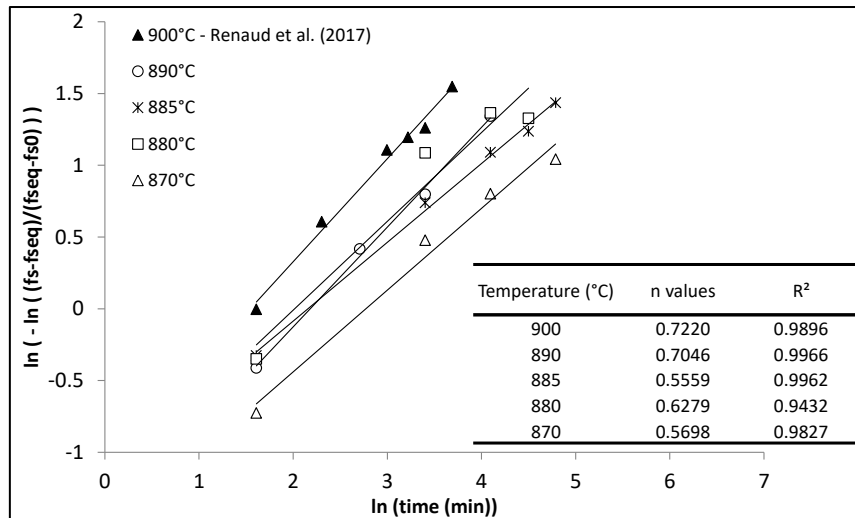


Figure 3: JMAK plot of the normalized crystalline fraction vs. $\ln$ dissolution time (min) for $T < T_{liq}$. The Avrami exponent values n and R^2 are also presented. The linearity suggests a continuous mechanism. For more visibility, the uncertainties are not represented but they are estimated at $\pm 15\%$.

In Figure 2, experimental data are fitted by the JMAK model adapted for $T < T_{liq}$ thanks to the least squares method. In Eq (2), for each temperature, the initial crystalline area fraction f_{s0} is set to 2.15 surf. %, f_{seq} to the value obtained for the longest experimental duration and the Avrami exponent is fixed to 0.65. Thus, only the dissolution constants k are deduced from the fits. A good agreement is observed between the experimental data and the theoretical model. The different values of k are presented in Table 1.

Table 1 : Dissolution constants k obtained for each temperature by the application of Eq (2) to the experimental data.

Temperature (°C)	Dissolution constant k (min ⁻¹)
870	0.059
880	0.145
885	0.081
890	0.123
900	0.260

As this system is assumed to be limited by the diffusion, the dissolution constants k are plotted in an Arrhenius diagram (Figure 4). The obtained activation energy for the crystals dissolution below T_{liq} is 475 kJ/mol (± 90 kJ/mol).

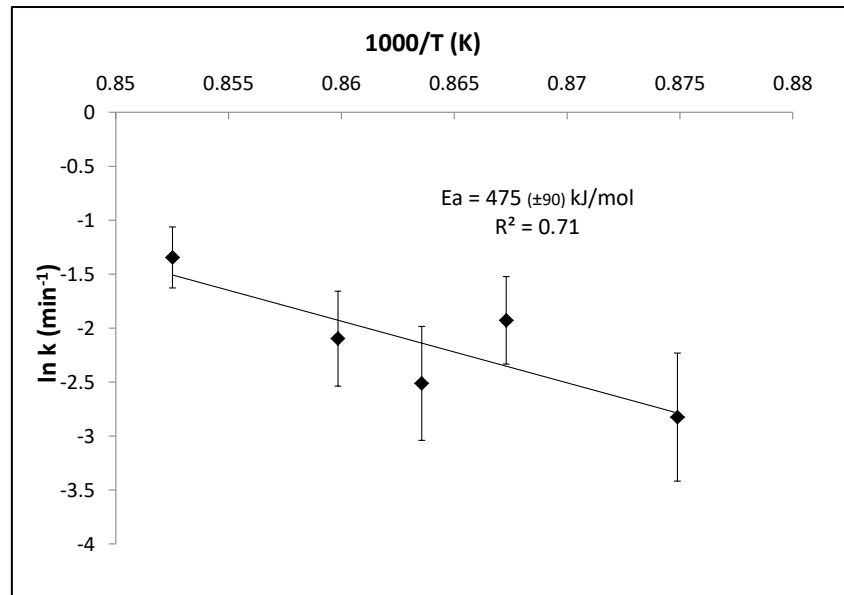


Figure 4 : Arrhenius plot of the dissolution constants k . The deduced activation energy for $T < T_{liq}$ is about 475 kJ/mol. Error bars are taken as the standard deviation from the linear trend.

4.2. Crystals' size and morphologies during the dissolution

The evolution of the average perimeters is presented in Figure 5. It appears that for all temperatures, the average perimeter increases abruptly between 0 min and 5 min. This can be explained by the disappearance of the smaller crystals present in the initial partially crystallized glass (see Figure 1). After this duration, the average perimeter decreases slowly until its global stabilization. It suggests that crystals' size decreases according to time.

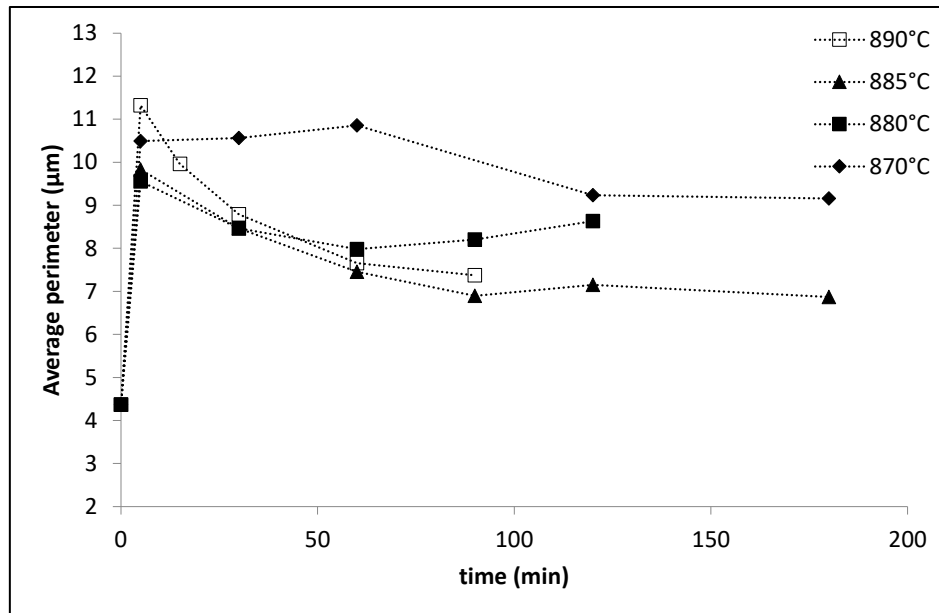


Figure 5 : Evolution of the average perimeters obtained by the image analysis for $T < T_{liq}$. For more visibility, the errors bars corresponding to the uncertainties associated to the image analysis are not represented but are estimated at $\pm 5\%$.

The observation of samples at the optical microscope in transmitted light shows that for each experiment, crystals present similar size. Crystals' morphology corresponds to hexagonal prisms and this morphology is mainly conserved during the dissolution process for all considered temperatures (Figure 6).

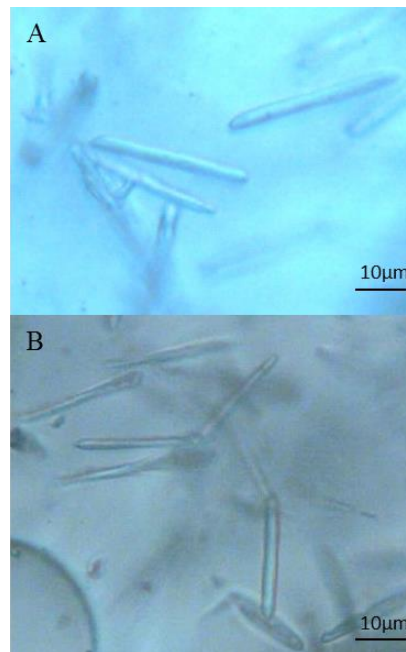


Figure 6 : Photographs by optical microscopy in transmitted light of the morphologies of RE-silicates for $T < T_{liq}$. The hexagonal morphology of crystals is maintained during dissolution (A 870°C – 60min and B 880°C – 30min).

4.3. Extraction of the diffusion coefficients

Major chemical profiles are expected for the components of the crystals. Nevertheless, as explained in [21], CaO and SiO₂ don't show notable profiles because of too small concentration gradients between crystals and liquid. Thus only Nd₂O₃ profiles are considered in the following. Nd-chemical profiles normalized by the square root of time are presented on Figure 7 for 880°C and 885°C¹⁴.

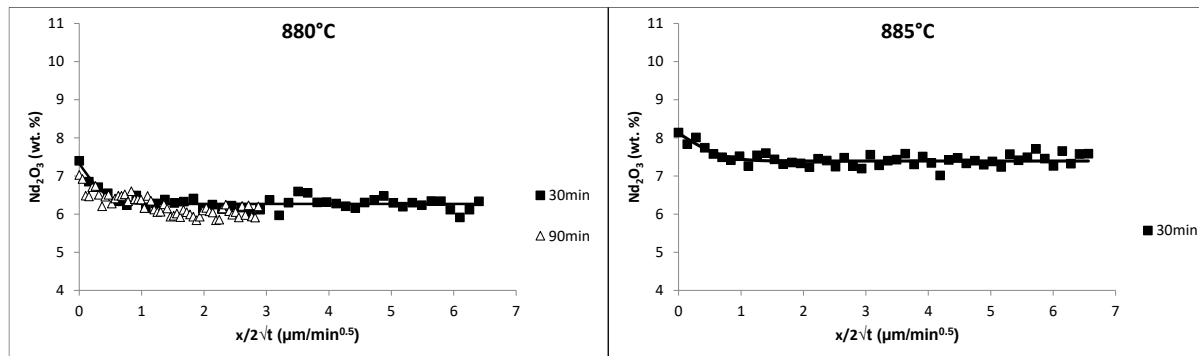


Figure 7 : Chemical profiles of Nd₂O₃ (in wt. %) at the liquid/crystal interface for 880°C and 885°C. The distance x (in micrometers) from the crystal is normalized by the square root of time (in minutes). $x < 0$ corresponds to the crystal and the curves correspond to the fit according to Eq (4).

Since diffusion limits the crystals dissolution in the considered system, the Effective Binary Diffusion Coefficients (EBDCs) can be extracted from the chemical profiles. The methodology for its extraction consists in applying the following expression to the experimental Nd₂O₃ profiles [7, 8, 21]:

$$C = C_{\infty} + \frac{C_0 - C_{\infty}}{\operatorname{erfc}(-\alpha)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Nd}t}} - \alpha\right) \quad (4)$$

$$\text{where } \alpha \text{ satisfies: } \sqrt{\pi}\alpha e^{\alpha^2} \operatorname{erfc}(\alpha) = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_c - C_0} \quad (5)$$

In these equations, C is the Nd₂O₃ concentration at the time t along the profile, C_0 is the Nd₂O₃ concentration at the crystal/melt interface ($x = 0$), C_{∞} the Nd₂O₃ concentration in melt far from the interface, C_c the Nd₂O₃ concentration in the crystal, x the distance from crystal and D_{Nd} the Nd-EBDC. The parameters sought by fitting profiles here are C_0 , C_{∞} et D_{Nd} . To obtain this, firstly the method consists in estimating C_0 and C_{∞} in order to calculate α using Eq (5). Then, this α value is introduced in Eq (4) and the fit of experimental profiles gives first values of C_0 , C_{∞} and D_{Nd} . A new α value is then calculated with the new values of C_0 and C_{∞} , and the calculation iterates. After about four or five iterations, all parameters become stable. This method is applied to all Nd₂O₃ profiles using the least squares method and the results are presented in Table 2.

¹⁴ Des profils chimiques pour d'autres durées et températures sont en cours d'acquisition pour compléter ces résultats.

Table 2 : Parameters, including the values of the Nd-EBDCs, extracted from chemical profiles.

Temperature (°C)	C_0 (wt. %)	C_∞ (wt. %)	D_{Nd} ($\times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α
880	7.33	6.27	4.23	0.0103
885	8.12	7.39	9.92	0.0073

5. Discussion

5.1. Applicability of JMAK for $T < T_{liq}$

The linearity of the fits and the little scattering of the Avrami exponent values in Figure 2 indicate respectively that the mechanism limiting the dissolution doesn't change according to time [33] and is independent on the temperature in the thermal domain considered below T_{liq} . Moreover, the Avrami exponent n value 0.65 found for the considered system corresponds to a diffusive mechanism [30]. This is in agreement with the conclusion of [6] which finds that the crystal dissolution in silicate melts is limited by diffusion.

Furthermore, the value of the dissolution activation energy is in agreement with the values referred in the literature for the dissolution of crystals enriched in rare earth [35] even if the value of the dissolution constants are little scattered. All these results including the good agreement with the experimental data validates the application of the JMAK model for $T < T_{liq}$.

The scattering of the k values can be explained by the additional uncertainty provided by the f_{eq} parameters which are equal to zero in the case of $T > T_{liq}$. Indeed, its value is set to the crystalline fraction obtained for the longest experimental duration but maybe in reality, it doesn't correspond perfectly to the equilibrium crystalline fraction. Nevertheless, the linear trend is visible all the same.

5.2. Chemical profiles analysis

The deduced Nd-EBDCs are plotted in an Arrhenius diagram (Figure 8). The error bars on EBDCs values correspond to the standard error obtained from the fit. Regarding data only below T_{liq} (900°C, 885°C and 880°C), the points follow an Arrhenius law and the energy activation is about 435 kJ/mol (± 70 kJ/mol). This corresponds to the value obtained for $T > T_{liq}$ considering the uncertainty. In addition, the diffusion coefficients obtained for 885°C and 880°C are well aligned in the continuity of the coefficients from [21]. It suggests that there is no clear break in the slope around T_{liq} . This is supported by the conclusions extracted from the JMAK model. Therefore, we propose to consider the overall points (below and above T_{liq}). In this configuration, the data follow an Arrhenius law as expected by the literature and the deduced activation energy is 465 kJ/mol (± 60 kJ/mol). This value is in the same order of magnitude as the ones found with the JMAK model.

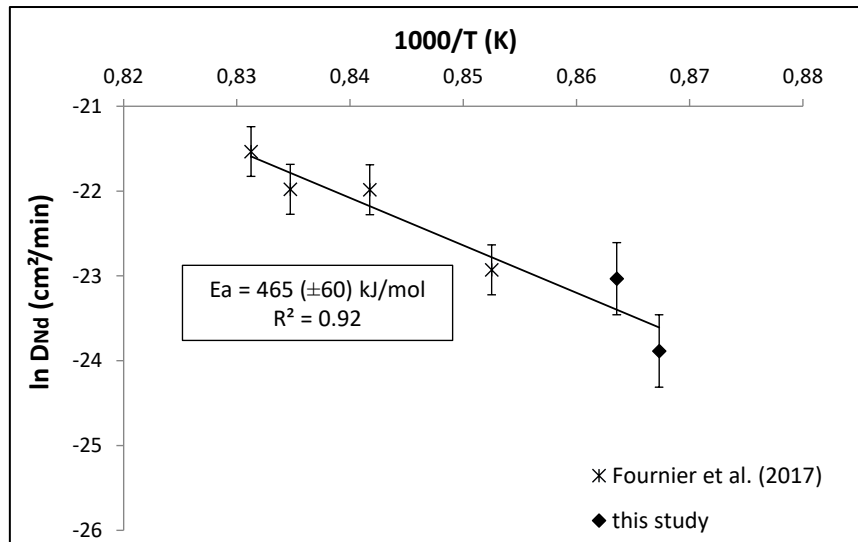


Figure 8: Arrhenius plot of the Nd diffusion coefficients (cm^2/s) in the considered system. The activation energy considering all the data is about 465 kJ/mol.

5.3. Continuity of the JMAK model around T_{liq}

The application of the JMAK model in the same system for $T > T_{\text{liq}}$ reveals a diffusive mechanism with a n value of $0.84 (\pm 0.07)$ and an activation energy (E_a) of 496 kJ/mol [21]. Therefore, according to the section 5.1, the application of the JMAK model to crystals dissolution in silicate melts leads to the same conclusions for both $T < T_{\text{liq}}$ and $T > T_{\text{liq}}$. This is also confirmed by the conclusions obtained from the chemical profiles analysis. Therefore, there is change neither in the mechanism controlling the dissolution, neither regarding the activation energy. Therefore, the model can be applied below and above T_{liq} for the crystals dissolution in melts. Moreover, the global mechanism (diffusion vs. interface reactions) and the energy necessary to dissolve crystals are the same below and above T_{liq} . This continuity in the application of JMAK model (Figure 9) can be useful in cases where the dissolution kinetic is too quick to be characterized for $T > T_{\text{liq}}$.

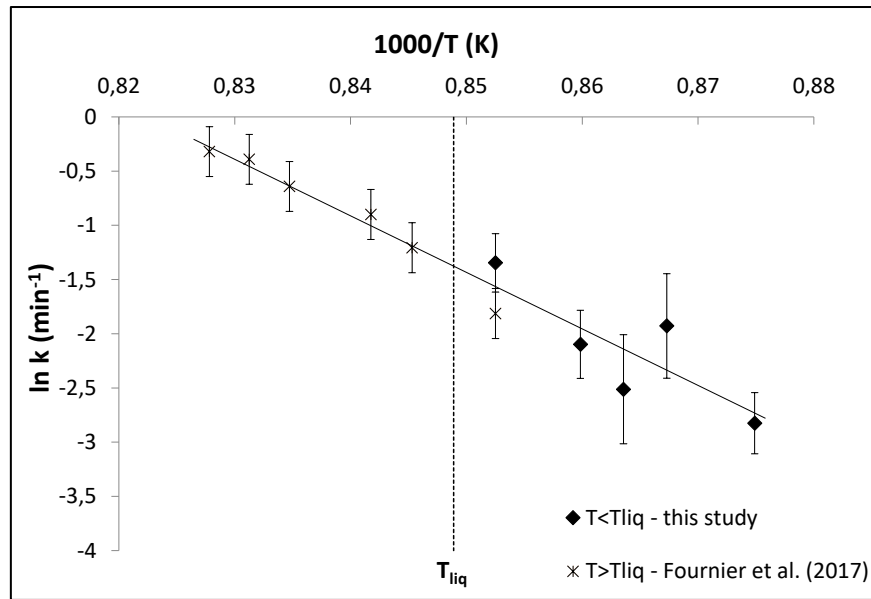


Figure 9 : Arrhenius plot of the dissolution constants k for $T < T_{liq}$ and for $T > T_{liq}$ (data from [21]). There are two values of k for 900°C because the temperature is considered either above or below T_{liq} because of the uncertainty on T_{liq} in [21]. The continuity in the dissolution constants below and above T_{liq} is clearly visible.

5.4. Further interpretation of the Avrami exponent

Even if the values of the Avrami exponent for $T > T_{liq}$ and $T < T_{liq}$ can be interpreted as the same mechanism, *i.e.* diffusion, the values are slightly different: 0.65 for $T < T_{liq}$ and 0.84 for $T > T_{liq}$. The question is now to know if this difference has a physical meaning or not.

In the literature, some authors [30, 36, 37] outline a dependence of the Avrami exponent value in the JMAK model on the crystal morphology during the crystallization. Indeed, in case of crystal growth limited by diffusion, the value of n depends on the initial morphology of the growing crystal. For example, $n = 0.5$ is associated to the growth of plates crystals whereas $n = 1$ can be interpreted as the growth of needles crystals [30]. As the dissolution is generally considered as the inverse of the crystallization [6, 11], we can also figure out that the Avrami exponent value also depends on crystals morphologies during their dissolution.

The observation of samples for $T \geq T_{liq}$ at the optical microscope in transmitted light shows that crystals are smaller than for $T < T_{liq}$. Moreover, crystals for $T \geq T_{liq}$ present some attacks whereas for $T < T_{liq}$, the crystals morphology (hexagonal needles) mainly appears conserved (see section 4.2). Attacks happen not only in the crystal middle (Figure 10, A) but everywhere within the crystal like at the extremity (Figure 10, B and C) and even on a large surface (Figure 10, D) and not exclusively at a specific point. In extreme case, these attacks lead to a split of crystals in smaller pieces (Figure 10, B). This phenomenon of splitting has for consequences to change at each time the crystals' size distribution. According to [32], this change in the distribution of particles involves changes in the evolution of the average perimeters. Indeed, Figure 11 shows that the average perimeter for all temperatures for $T \geq T_{liq}$ present a chaotic trend with oscillations which can be partially explained by the

crystals splitting. This phenomenon might lead to additional uncertainty in the image analysis of crystals' perimeter that we can't quantify but which the consequence is this chaotic trend. Nevertheless, it demonstrates the presence of more complex phenomenon during the dissolution for $T \geq T_{liq}$, called here the attack / splitting of crystals.

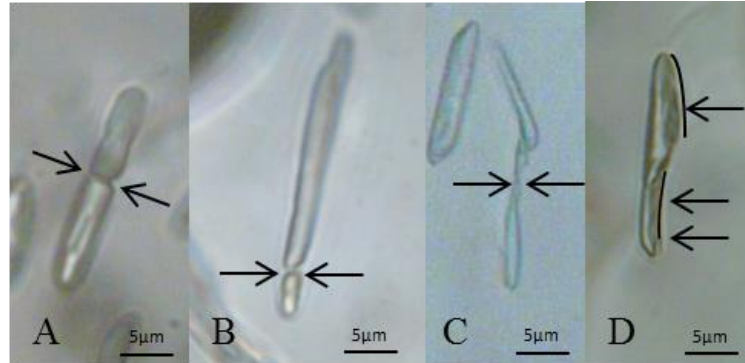


Figure 10: Photographs obtained by optical microscope in transmitted light of the morphologies of RE-silicates for $T > T_{liq}$. Crystal A ($910^{\circ}\text{C} - 5\text{min}$) is attacked on its middle, B ($910^{\circ}\text{C} - 10\text{min}$) just broken and C ($930^{\circ}\text{C} - 7\text{min}$) are attacked at the extremity and D ($910^{\circ}\text{C} - 5\text{min}$) is attacked on large surface.

This difference in the dissolution morphology of crystals below and above T_{liq} has already been reported in literature in case of dissolution controlled by diffusion [11, 38, 39]. Below T_{liq} , the authors observe that the original morphology is conserved whereas above T_{liq} , crystals are rougher and crystals don't preserve their original morphology.

Therefore, based on all these results, we propose that the different values obtained for n below and above T_{liq} (0.65 and 0.84 respectively) are a real information revealing that for $T > T_{liq}$, in addition to the diffusion mechanism, an attack / splitting mechanism also takes place. This mechanism has for effect to not conserve the original morphology of crystals.

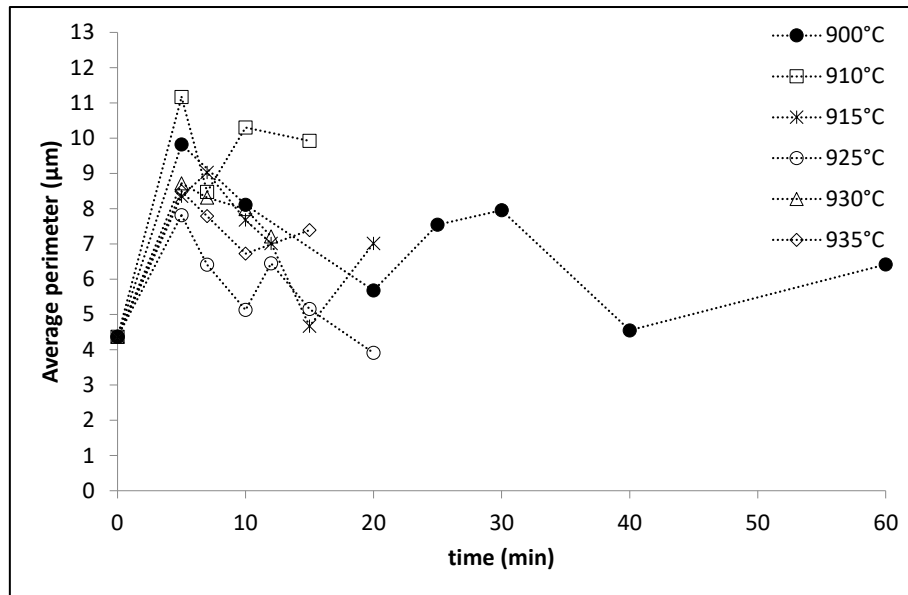


Figure 11 : Evolution of the average perimeters obtained by image analysis for $T \geq T_{liq}$. For more visibility, the error bars corresponding to the uncertainties associated to the image analysis are not represented but are estimated at $\pm 5\%$.

6. Conclusions

In this work, the dissolution kinetics of RE-silicates in a sodium-borosilicate melt for $T < T_{liq}$ is studied. Because dissolution for $T < T_{liq}$ does not lead to the same equilibrium state as dissolution for $T > T_{liq}$ (partially crystallized liquid vs. liquid free of crystals, respectively), different mechanisms and kinetics were likely to take place. In order to check this, the JMAK model, recently successfully applied for modeling crystals dissolution kinetics in melts for $T > T_{liq}$ is tested for $T < T_{liq}$. Its application for $T < T_{liq}$ shows that, like for $T > T_{liq}$, the diffusion limits the crystals dissolution as expected by the literature. In addition, the deduced activation energy 475 kJ/mol is similar to the activation energy found for $T > T_{liq}$ and is in agreement with values reported in the literature. Therefore, these results show that no break is observed below and above T_{liq} regarding the mechanism and the activation energy. Thus the dissolution process is continuous around T_{liq} . Moreover, this conclusion is corroborated by the analysis of the chemical diffusion profiles. Nevertheless, the study of the crystals morphologies during the dissolution indicates that an additional mechanism called the ‘crystals attack / splitting’ occurs for $T > T_{liq}$. This can explain the slight difference in the values of the Avrami exponent as well as the non-monotonous decay of the average perimeter of crystals for $T > T_{liq}$.

Acknowledgements

The authors gratefully thank AREVA and EDF for their financial support. V. Lemaitre, C. Vallat and L. Campayo must also be thanked for their time and their help on the Zeiss SEM.

References

- [1] P.M. Sachs, S. Stange, Fast Assimilation of Xenoliths in Magmas, *Journal of Geophysical Research*, 98 (1993) 19741-19754.
- [2] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, in: *Chimie Inorganique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2004.
- [3] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, in: *Chimie Inorganique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2007.
- [4] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, in: *Chimie Inorganique, Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2011.
- [5] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, in: *Ecole doctorale Energies, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers, Université d'Orléans*, 2014.
- [6] Y. Zhang, D. Walker, C.E. Lesher, Diffusive crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102 (1989) 492-513.
- [7] Y. Chen, Y. Zhang, Olivine dissolution in basaltic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (2008) 4756-4777.
- [8] Y. Chen, Y. Zhang, Clinopyroxene dissolution in basaltic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 5730-5747.
- [9] Y. Yu, Y. Zhang, Z. Xu, Kinetics of anorthite dissolution in basaltic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179 (2016) 257-274.
- [10] Y. Zhang, Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 72 (2010) 5-59.
- [11] L.-C. Kuo, J. Kirkpatrick, Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, *American Journal of Science*, 285 (1985) 51-90.
- [12] R.C. Kerr, Convective crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121 (1995) 237-246.
- [13] C.H. Donaldson, Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts, *Mineralogical Magazine*, 54 (1990) 67-74.
- [14] C.H. Donaldson, The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt, *Mineralogical Magazine*, 49 (1985) 683-693.
- [15] C.H. Donaldson, D.L. Hamilton, Compositional convection and layering in a rock melt, *Nature*, 327 (1987) 413-415.
- [16] C.S.J. Shaw, Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts of the CMAS and CAS systems, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151 (2006) 665-680.
- [17] E.D. Zanotto, The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization, *Thermochimica Acta*, 280 (1996) 73-82.
- [18] M.C. Weinberg, Glass-formation and crystallization kinetics, *Thermochimica Acta*, 280-281 (1996) 63-71.
- [19] I. Kashif, A.A. Soliman, H. Farouk, A.M. Sanad, Effect of titanium addition on crystallization kinetics of lithium borosilicate glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 712-717.
- [20] M.C. Weinberg, A few topics concerning nucleation and crystallization in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 255 (1999) 1-14.

- [21] J. Fournier, E. Régnier, F. Faure, X. Le Goff, H.P. Brau, E. Brackx, O. Pinet, Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt, *submitted*, (2017).
- [22] H. Scholze, Le verre : Nature, structure et propriétés, Institut du verre, 2nd Edition, 1980.
- [23] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [24] J. Alton, T.J. Plaisted, P. Hrma, Dissolution and growth of spinel crystal in a borosilicates glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311 (2002) 24-35.
- [25] A.N. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk., SSSR Ser Fiz.*, 3 (1937) 355.
- [26] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103-1112.
- [27] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212-224.
- [28] M. Avrami, Kinetics of Phase change. III. Granulation, phase change and microstructure, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177-185.
- [29] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reactions Kinetics in processes of nucleation and growth, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135 (1939) 416-458.
- [30] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, 2nd edition ed., 1975.
- [31] P. Ferro, A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels, *Acta Materialia*, 61 (2013) 3141-3147.
- [32] G. Wang, D.S. Xu, N. Ma, N. Zhou, E.J. Payton, R. Yang, M.J. Mills, Y. Wang, Simulation study of effects of initial particle size distribution on dissolution, *Acta Materialia*, 57 (2009) 316-325.
- [33] J.W. Elmer, T.A. Palmer, E.D. Specht, Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A (2007) 464-475.
- [34] O. Delattre, E. Régnier, S. Schuller, M. Allix, G. Matzen, Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379 (2013) 112-122.
- [35] R.P. Rapp, B.E. Watson, Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94 (1986) 304-316.
- [36] X. Li, A.P. Miodownik, S. N., Modelling of materials properties in duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 18 (2002) 861-868.
- [37] A. Wilson, J.-O. Nilsson, Modelling the CCT-diagram of intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels from isothermal experiments, *Anglais*, 25 (1996) 178-185.
- [38] A. Tsuchiyama, Dissolution kinetics of plagioclase in the melt of the system diopside-albite-anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89 (1985) 1-16.
- [39] A. Tsuchiyama, Partial melting kinetics of plagioclase-diopside pairs, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91 (1985) 12-23.

IV. Discussions complémentaires

IV.1. Discussion à propos des coefficients de diffusion

Trois types de diffusion sont recensés dans la littérature (Zhang, 2010) :

- l'auto-diffusion (*self-diffusion*) qui correspond à la diffusion naturellement présente dans un liquide en l'absence de gradients chimiques, c'est-à-dire qu'elle correspond au mouvement naturel Brownien ;
- la diffusion trace (*tracer diffusion*), qui correspond à la diffusion d'une espèce nommée traceur (souvent un radio-isotope) introduite dans un système homogène avec une concentration quelconque afin d'étudier la diffusion sans gradient chimique de l'espèce considérée. Par approximation, la diffusion trace est souvent considérée équivalente à l'auto-diffusion ;
- la diffusion chimique (*chemical diffusion*), cette diffusion est la diffusion qui se produit dans le cas où des gradients chimiques sont présents.

C'est ce dernier type de diffusion qui a lieu dans le cas de la dissolution de cristaux. Il est donc important de comparer les valeurs de coefficients de diffusion effectifs binaires du néodyme obtenus dans notre étude avec ceux du néodyme ou des autres terres rares déterminés dans différents liquides silicatés dans le cas de la diffusion chimique (Behrens and Hahn, 2009; Mungall et al., 1999; Perez and Dunn, 1996; Rapp and Watson, 1986). Ceci est présenté dans un diagramme d'Arrhenius sur la Figure 73. Dans la légende sont également précisées les énergies d'activation déduites dans chaque étude. Nous avons fait attention à ne présenter que les coefficients de diffusion obtenus dans des liquides dont la teneur en H₂O est < 1 % mass. En effet, l'augmentation de la teneur en eau dans les liquides silicatés est connue pour augmenter la diffusion des éléments dans le liquide tout en diminuant l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion.

Globalement, les valeurs des coefficients de diffusion obtenues dans cette étude ($0,42$ à $4,44 \times 10^{-10}$ cm²/s) sont dans les mêmes ordres de grandeur que les valeurs extraites de la littérature (entre 10^{-8} et 10^{-12} cm²/s). Cependant, une grande différence apparaît dans les valeurs des énergies d'activation. En effet, dans cette étude et celle de Rapp and Watson (1986), les énergies d'activation sont autour de 465 – 510 kJ/mol alors que pour les autres études (Behrens and Hahn, 2009; Mungall et al., 1999; Perez and Dunn, 1996), elles se situent globalement entre 200 et 300 kJ/mol, soit deux à trois fois plus basses. Comment expliquer une telle différence ?

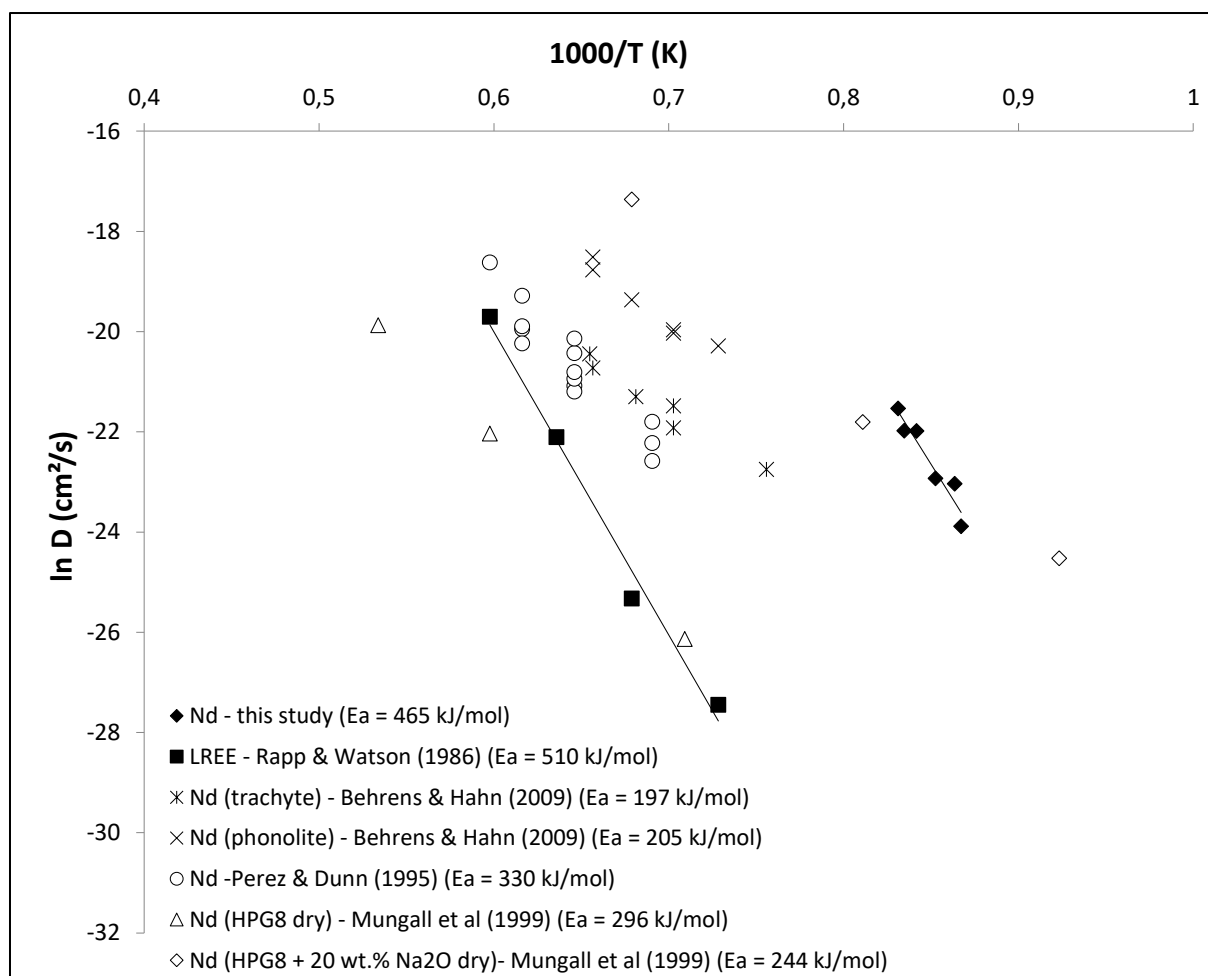


Figure 73 : Représentation des coefficients de diffusion des terres rares issus de cette étude et de la littérature dans un diagramme d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la diffusion est également indiquée. Pour chaque étude issue de la littérature, le liquide silicaté dans lequel la diffusion chimique a été étudiée est précisé.

Les coefficients de diffusion des terres rares recensés dans la littérature sont principalement obtenus à l'aide de la technique de diffusion couplée. Cette méthode consiste à enrichir en terres rares un morceau de verre par rapport au verre parent. Les deux morceaux de verre (parent et enrichi en TR) sont juxtaposés dans un creuset et l'ensemble est traité thermique (en mode isotherme) à la température d'étude souhaitée. Les coefficients de diffusion sont alors obtenus en ajustant les profils chimiques avec la seconde loi de Fick. Il n'existe donc pas de différence de densité significative entre les deux morceaux de verre et les espèces diffusent d'un milieu désordonné dans un autre milieu désordonné. Cependant, dans notre étude ainsi que celle de Rapp and Watson (1986), les coefficients de diffusion sont obtenus par un phénomène de dissolution d'un cristal. Or, ceci implique une différence de densité entre le cristal et le liquide (dans notre étude, $d_{\text{apatite}} = 5,5$ d'après Villars and Cenzual (2012) et $d_{\text{liquide}} = 2,7$). De plus, la dissolution implique également de rompre la structure ordonnée du cristal afin de diffuser les espèces au sein d'un milieu désordonné. Selon nous, ceci peut expliquer les différences relevées entre les différentes études dans les énergies d'activation. Pour appuyer cette interprétation, Béjina and Jaoul (1997) notent qu'il existe un saut

d'énergie d'un facteur 2 selon que la diffusion s'effectue dans un liquide ou un solide. Ceci suggère selon eux qu'il existe deux mécanismes de diffusion selon si celle-ci se produit dans un cristal ou un liquide. Ainsi, la diffusion d'un liquide dans un autre n'implique probablement pas la même diffusion chimique que celle d'un cristal dans un liquide. Par conséquent, les seules données qui peuvent être comparées aux nôtres sont celles de Rapp and Watson (1986), car la diffusion chimique est strictement la même (dissolution d'un cristal).

Concernant les coefficients de diffusion des TR, il ressort que si leurs valeurs dans notre étude et celle de Rapp and Watson (1986) sont dans les mêmes ordres de grandeur, à température égale, cela n'est plus vrai. En effet, pour des températures situées entre 875°C et 950°C, l'extrapolation de la tendance formée par les données de Rapp and Watson (1986) indique des valeurs des coefficients de diffusion comprises entre $2,5 \times 10^{-16}$ et $4,6 \times 10^{-15}$ cm²/s contre 0,42 à $4,44 \times 10^{-10}$ cm²/s dans notre étude. Dans la littérature (voir chapitre 1, § V.2.3), il est connu que la capacité des éléments à diffuser dans un liquide silicaté est liée à la teneur en SiO₂ dans le liquide : plus la teneur est élevée, plus la diffusion est ralentie. Or dans notre étude, la teneur en silice dans le liquide est de 49,18 % mass. contre 76,01 % mass. dans le liquide de l'étude de Rapp and Watson (1986), ce qui explique les différences soulevées. De plus, la présence de B₂O₃ au sein du liquide S-Cr considéré dans notre système favorise probablement la diffusion des éléments par rapport au système de Rapp and Watson (1986). En effet, le bore est connu pour accentuer la mobilité des éléments dans le réseau silicaté (Dingwell et al., 1992; Scholze, 1980; Zarzycki, 1982).

Concernant les énergies d'activation, il ressort qu'elles sont similaires (465 – 510 kJ/mol) entre notre étude et celle de Rapp and Watson (1986), malgré la différence de teneur en SiO₂ dans les liquides silicatés¹⁵. Ces premières données semblent montrer que l'énergie nécessaire pour initier la diffusion / dissolution est indépendante de la composition du liquide mais que la diffusion dans le liquide est ensuite gouvernée par l'état de polymérisation de ce liquide. Néanmoins, des données supplémentaires sont nécessaires pour permettre une étude plus approfondie et confirmer cette première observation.

IV.2. Corrélation entre les coefficients de diffusion D et les constantes de dissolution k

La constante de dissolution k dans le modèle JMAK correspond à la surface dissoute par minute. Il est donc ainsi possible de calculer les durées caractéristiques de dissolution des cristaux, à savoir le temps nécessaire pour dissoudre 90 % des cristaux initialement présents dans le système. Dans le Tableau 15, on peut voir que le modèle s'applique bien notamment

¹⁵ Notons par ailleurs que ce domaine d'énergie est très proche de l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons Si-O (de l'ordre de 452 kJ/mol) recensée dans la littérature (Wired-Chemist, 2017). Or, l'énergie de liaison est fonction de la différence de l'électronégativité entre les deux éléments de la liaison ainsi que du type liaison (simple, double, triple, etc.). Les terres rares et le calcium, faisant une liaison simple avec l'oxygène, ont une électronégativité plus faible que la silice et le phosphore. Ainsi, dans la structure de l'apatite mais également de la monazite considérée dans l'étude de Rapp and Watson (1986), la plus forte liaison est la liaison Si-O (les tables indiquent que l'énergie de liaison P-O est de l'ordre de 335 kJ/mol). L'énergie mesurée ici pourrait donc être associée à l'énergie nécessaire pour rompre la liaison la plus forte, à savoir Si-O, expliquant les faibles différences rencontrées ici entre les deux études. Si cela est vrai, ceci suggère également que dans la diffusion de TR est couplée à celle de Si.

parce que les durées caractéristiques calculées par le modèle sont globalement en accord avec les données expérimentales.

Température (°C)	Durée caractéristique de dissolution par le modèle JMAK (min)	Intervalle de temps pour dissoudre 90 % des cristaux d'après l'expérimental (min)
870	26	[30-60]
880	19	[5-30]
885	17	[30-60]
890	14	[15-30]
900	11	[10-20]
910	7	[7-10]
915	6	[5-7]
925	4	[5-7]
930	3	[0-5]
935	2	[0-5]

*Tableau 15 : Durées nécessaires pour dissoudre 90 % des cristaux initialement présents d'après le modèle JMAK et d'après les données expérimentales pour chaque température étudiée. La fraction cristalline à dissoudre est donc définie par $0,9 * (f_0 - f_{eq})$.*

Ces constantes de dissolution ont donc la même dimension que les coefficients de diffusion D . Par conséquent, une relation entre k et D est attendue. La Figure 74 présente dans un diagramme d'Arrhenius les valeurs de k et D pour le système S-Cr considéré. Comme les énergies d'activation obtenues par le modèle JMAK et par l'étude des profils chimiques à l'interface sont les mêmes, les droites formées par les points expérimentaux sont parallèles et peuvent être écrites comme suit :

$$\ln(k) = \ln(D) + \alpha' \quad (26)$$

où α' est un facteur appelé « facteur de translation ». Le développement de l'équation (26) conduit à la définition de l'expression de α' en fonction des paramètres pré-exponentiels k_0 pour la constante de dissolution et D_0 pour le coefficient de diffusion :

$$\alpha' = \ln(k_0) - \ln(D_0) \quad (27)$$

Ainsi, k est proportionnel à D selon le facteur α , indépendant de la température et défini comme $\alpha = \exp(\alpha') = k_0/D_0$. Dans le système considéré, la valeur déduite de α est 0,26 (Figure 75).

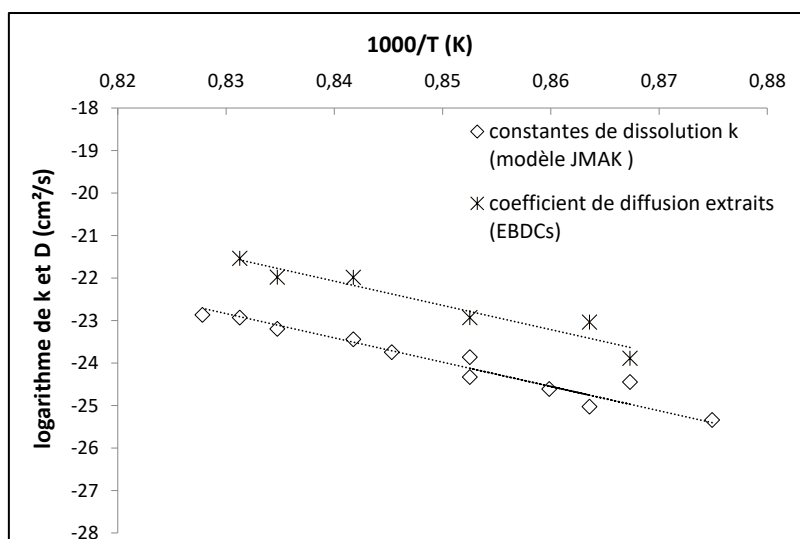


Figure 74 : Représentation dans un diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion et des constantes de dissolution déterminées dans le système S-Cr. On peut voir que ces données suivent une loi d'Arrhénius (pointillés) où l'énergie d'activation est la même.

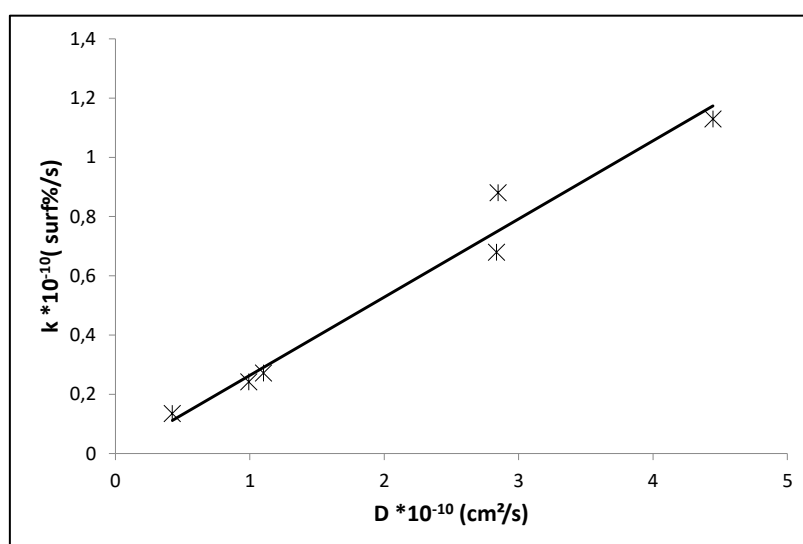


Figure 75 : Représentation des constantes de dissolution k en fonction des coefficients de diffusion D . La droite correspond à l'interpolation des données selon la loi $k = \alpha * D$.

Ceci montre que si, pour un système cristal/liquide donné, le facteur de translation α et la loi d'Arrhenius reliant les coefficients de diffusion sont connus, il est possible d'estimer les durées caractéristiques de dissolution des cristaux dans le système considéré, pour une température fixée et connaissant la fraction initiale de cristaux. Par conséquent, dans un tel cas, le modèle JMAK pourrait être utilisé comme un outil performant afin de connaître le temps nécessaire pour dissoudre les cristaux dans le cas où seuls les coefficients de diffusion sont connus. Les domaines d'implication sont alors multiples comme par exemple en géologie pour comprendre l'assimilation des roches par un magma ou encore dans le domaine industriel verrier afin de connaître les durées d'affinage pour obtenir le verre fondu le plus homogène possible. Néanmoins, cela nécessite de définir de manière encore plus approfondie

le facteur de translation α , c'est-à-dire de comprendre la valeur qu'il prend en fonction des systèmes étudiés.

V. Conclusions du chapitre

Ce chapitre s'est consacré à l'étude de l'application du modèle JMAK à la dissolution des cristaux dans un liquide silicaté à travers l'étude dans le système S-Cr. Nous avons montré que ce modèle est adapté pour décrire les cinétiques de dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés quelle que soit la température d'étude. Ce modèle permet donc d'interpoler la fraction cristalline f au cours du temps t selon les expressions ci-dessous :

$$\text{pour } T > T_{\text{liq}}, \quad f(t) = f_0 \exp(-(kt)^n)$$

$$\text{pour } T < T_{\text{liq}}, \quad f(t) = f_{eq} + (f_0 - f_{eq}) * \exp(-(kt)^n)$$

avec f_0 la fraction cristalline initiale, f_{eq} la fraction cristalline à l'équilibre, k la constante de dissolution (min^{-1}) et n l'exposant d'Avrami qui, selon sa valeur, permet de déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution. De plus, la dissolution présente les mêmes caractéristiques, peu importe si la température d'étude se situe au-dessus ou en-dessous de T_{liq} :

- la diffusion des éléments constituant les cristaux au sein du liquide contrôle la dissolution comme attendu d'après la littérature (Zhang et al., 1989) ;
- l'énergie d'activation de la dissolution est de l'ordre de 460 – 500 kJ/mol, ceci est en accord avec la valeur rencontrée dans la littérature pour la dissolution de cristaux enrichis en TR dans un liquide silicaté (Rapp and Watson, 1986).

Cependant, deux différences sont relevées :

- 1) pour $T < T_{\text{liq}}$, le système présente une fraction cristalline non nulle à l'équilibre,
- 2) pour $T > T_{\text{liq}}$, un mécanisme supplémentaire, appelé l'attaque / fragmentation des cristaux, intervient au cours de la dissolution et conduit à une modification de la texture des cristaux lors de la dissolution.

D'autre part, les constantes de dissolution obtenues permettent d'accéder aux durées caractéristiques de dissolution définies ici comme la durée nécessaire pour dissoudre 90 % des cristaux initialement présents. De plus, la comparaison entre ces constantes de dissolution et les coefficients de diffusion indique une relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs. Ceci suggère qu'à condition de connaître ce coefficient de proportionnalité et la loi d'Arrhenius reliant les coefficients de diffusion dans le système étudié, il est possible de prédire à une température donnée la durée caractéristique de dissolution. Les perspectives de ce modèle sont donc nombreuses comme par exemple en géologie où de nombreuses valeurs de coefficients de diffusion et d'énergie d'activation de dissolution d'un minéral donné comme Mg contenu dans l'olivine dans différents liquides silicatés sont disponibles (entre autres (Chen and Zhang (2008); Donaldson (1985); Donaldson (1990); Liang (1999); Soulié et al. (2016); Thornber and Huebner (1985); Zhang et al. (1989)).

Références

- Behrens, H., Hahn, M. (2009). Trace element diffusion and viscous flow in potassium-rich trachytic and phonolitic melts. *Chemical Geology*, 259(63-77).
- Béjina, F., Jaoul, O. (1997). Silicon diffusion in silicate minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 153(3): 229-238.
- Chen, Y., Zhang, Y. (2008). Olivine dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4756-4777.
- Dingwell, D.B., Knoche, R., Webb, S.L., Pichavant, M. (1992). The effect of B₂O₃ on the viscosity of haplogranitic liquid. *American Mineralogist*, 77: 457-461.
- Donaldson, C.H. (1985). The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt. *Mineralogical Magazine*, 49: 683-693.
- Donaldson, C.H. (1990). Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts. *Mineralogical Magazine*, 54: 67-74.
- Ferro, P. (2013). A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels. *Acta Materialia*, 61: 3141-3147.
- Hrma, P. (2010). Crystallization during nuclear waste glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356: 3019-3025.
- Liang, Y. (1999). Diffusive dissolution in ternary systems: analysis with applications to quartz and quartzite dissolution in molten silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3983-3995.
- Mungall, J.E., Dingwell, D.B., Chaussidon, M. (1999). Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17): 2599-2610.
- Perez, W.A., Dunn, T. (1996). Diffusivity of strontium, neodymium, and lead in natural rhyolite melt at 1.0 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8): 1387-1397.
- Rapp, R.P., Watson, B.E. (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94: 304-316.
- Scholze, H. (1980). *Le verre : Nature, structure et propriétés*. Institut du verre, 2nd Edition.
- Soulié, C., Libourel, G., Tissandier, L. (2016). Olivine dissolution in molten silicates: An experimental study with application to chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*: 1-26.
- Thornber, C.R., Huebner, S.J. (1985). Dissolution of olivine in basaltic liquids: experimental observations and applications. *American Mineralogist*, 70: 934-945.
- Villars, P., Cenzual, K. (2012). Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂ (CaNd₄[SiO₄]₃O) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" - http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1403087. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- Wired-Chemist, Common Bond Energies and Bond lengths. http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html, consulté le 18/08 2017
- Zanotto, E.D. (1996). The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta*, 280: 73-82.
- Zarzycki, J. (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Masson.
- Zhang, Y. (2010). Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 72: 5-59.
- Zhang, Y., Walker, D., Lesher, C.E. (1989). Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102: 492-513.

Chapitre 5 : Extension de la modélisation de la dissolution des cristaux à des systèmes complexes

Chapitre 5 : Extension de la modélisation de la dissolution des cristaux à des systèmes complexes

I. Introduction

Après avoir validé l'application du modèle JMAK à la dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés, le but de ce chapitre est d'étendre le domaine d'application de ce modèle à des systèmes plus complexes en termes de composition et de viscosité.

Ainsi, le verre C-Cr va permettre l'étude de la dissolution des cristaux d'apatites dans un verre de composition proche du cas réel et où cristallisent simultanément les cristaux d'apatite et de powellite. La présence de cette autre phase cristalline va permettre de plus de tester l'application du modèle JMAK à un autre type de cristaux. Quant au verre Nd, de par ses caractéristiques éloignées de celles des verres S et C (composition, T_{liq} élevée, faible viscosité) à proximité de T_{liq} , il va permettre d'étudier la dissolution des cristaux d'apatite et sa modélisation dans un système dynamique. Le but de ce chapitre est d'évaluer le domaine d'applicabilité du modèle JMAK et définir si possible des limites ou des précautions d'applications.

II. Généralisation du modèle à un système complexe en terme de composition

La généralisation du modèle JMAK à un système complexe est effectuée à l'aide du verre C-Cr. Au sein de ce verre à 29 oxydes, deux phases cristallines sont présentes simultanément : l'apatite et la powellite (cf chapitre 2, § III.2.3). L'étude de la dissolution de chacune de ces phases cristallines est donc réalisée en parallèle en mode isotherme à 3 températures : 875°C, 885°C et 895°C. *A minima* 4 durées de traitement thermiques sont effectuées entre 5 min et 25 min. Le suivi de la dissolution est effectué selon les différents protocoles détaillés au chapitre 3.

II.1. La phase apatite dans le verre C-Cr

II.1.1. Evolution de la fraction cristalline au cours du temps et modélisation par le modèle JMAK

La caractérisation du verre C-Cr a permis de déterminer la fraction initiale de cristaux d'apatite f_0 à 2,04 % (cf chapitre 2 § III.2.3). La température de liquidus de l'apatite dans ce système ayant été déterminée à 865°C (cf chapitre 2 § IV.3), les températures auxquelles sont réalisées les expériences de dissolution sont supérieures à T_{liq} et correspondent à $\Delta T = T - T_{liq}$ de +10°C, +20°C et +30°C. L'évolution des fractions cristallines surfaciques d'apatite est présentée sur la Figure 76. Quelle que soit la température, la fraction cristalline décroît rapidement pour les durées les plus courtes (entre 0 et 5 min). Pour les durées les plus longues, la décroissance se poursuit mais est ralentie.

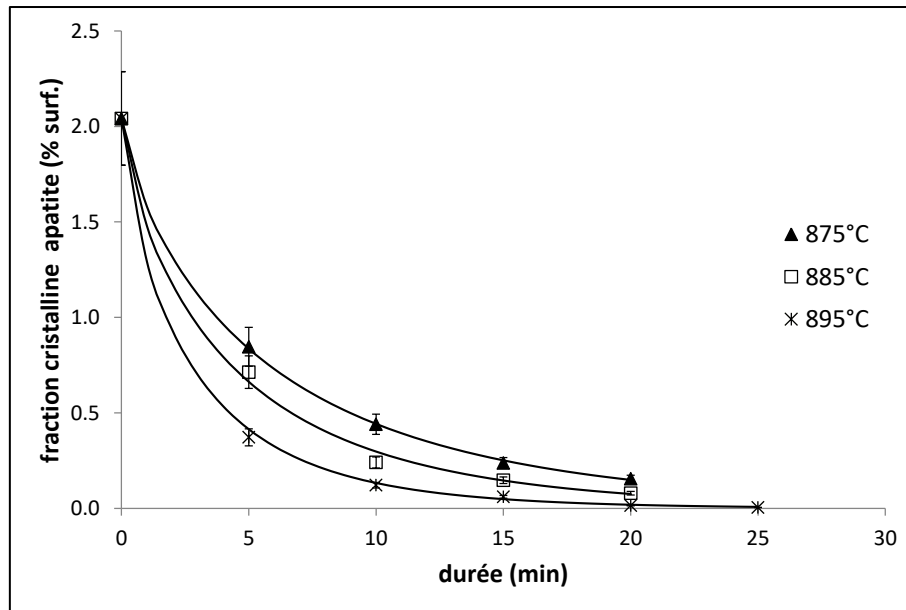


Figure 76 : Evolution des fractions cristallines surfaciques de la phase apatite dans le verre C-Cr pour 875°C, 885°C et 895°C. Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes à l'application du modèle JMAK. Les incertitudes considérées sur la fraction cristalline correspondent aux incertitudes associées à l'analyse d'image (cf. § III.2.3 du chapitre 3).

Les caractéristiques de ce verre C-Cr étant très similaires au verre S-Cr, le modèle JMAK classique, validé pour la dissolution des apatites dans le verre S-Cr quelle que soit la température ($T > T_{liq}$ ou $T < T_{liq}$), est appliqué. Le modèle considéré dans le cas présent est le modèle pour $T > T_{liq}$ rappelé ci-dessous :

$$f = f_0 \exp(-(kt)^n) \quad (28)$$

Afin de caractériser le comportement de l'exposant d'Avrami n , $\ln(\ln(f/f_0))$ est représenté en fonction de $\ln(t)$ (Figure 77). Les données expérimentales, représentées par les points sur cette figure, sont très bien ajustées par des droites (R^2 entre 0.980 et 0.998). De plus, ces dernières sont quasiment parallèles. En effet, les valeurs de n sont peu dispersées (écart-type de 0.04). Pour cette raison, la valeur de l'exposant d'Avrami est fixée par la suite à la moyenne des valeurs obtenues pour toutes les températures étudiées, soit $n = 0.78$.

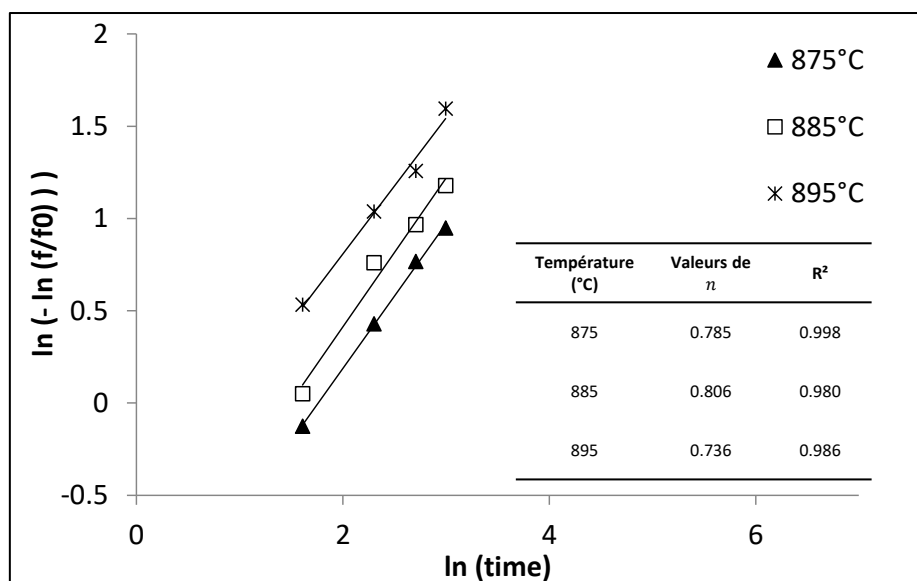


Figure 77 : Représentation du $\ln(-\ln(f/f_0))$ en fonction de $\ln(t)$ (t en minutes) pour la phase cristalline apatite. Les points correspondent aux données expérimentales. Celles-ci s'ajustent bien par des droites dont la pente n correspond à la valeur de l'exposant d'Avrami.

Afin d'obtenir les constantes de dissolution k , l'équation (28) est appliquée aux fractions cristallines surfaciques pour chaque température à l'aide de la méthode des moindres carrés en fixant $f_0 = 2,04 \%$ et $n = 0,78$. Le modèle présente un bon ajustement des données expérimentales comme on peut le voir sur la Figure 76 où les courbes correspondent à l'application du modèle JMAK. Les valeurs des constantes de dissolution obtenues sont regroupées dans le Tableau 16 ci-dessous.

Températures (°C)	Constantes de dissolution k (min ⁻¹)
875	0.173
885	0.233
895	0.365

Tableau 16 : Valeurs de la constante de dissolution k de l'apatite pour chaque température.

II.1.2. Interprétation des résultats et discussion

i. Extension du modèle JMAK au système complexe

L'étude de l'exposant d'Avrami, dont les résultats sont exposés sur la Figure 77 montre tout d'abord que les données sont bien ajustées par des droites. Ceci signifie que le mécanisme limitant la dissolution reste le même au cours de la dissolution (Elmer et al., 2007). La faible dispersion des valeurs de n d'une température à une autre indique qu'en plus d'être continu dans le temps, le mécanisme est indépendant de la température (sur la gamme de températures investiguée). Enfin, la valeur moyenne obtenue pour l'exposant d'Avrami ($n = 0,78$) est associée à un mécanisme diffusif (Christian, 1975). Ainsi, la diffusion des composants constitutifs des cristaux dans le liquide silicaté contrôle la dissolution des apatites dans le verre C-Cr pour $T > T_{liq}$ comme attendu d'après la littérature (Zhang et al., 1989). De plus,

d'après la partie III du chapitre 4, la valeur de l'exposant d'Avrami peut être associée à des différences de texture des cristaux au cours de leur dissolution selon si la température considérée est supérieure ou inférieure à T_{liq} . En effet, pour $T > T_{liq}$, un phénomène d'attaque / fragmentation des cristaux est observée et la valeur n associée est de l'ordre de 0,84. A l'inverse, pour $T < T_{liq}$, ce phénomène n'est pas observé et la valeur de n correspond alors à 0,65. Ainsi, les températures considérées se situant au-dessus de T_{liq} et la valeur n obtenue ici étant proche de 0,84, un phénomène d'attaque / fragmentation des cristaux est attendu. Ceci est confirmé par les observations au MEB¹⁶ (Figure 78).

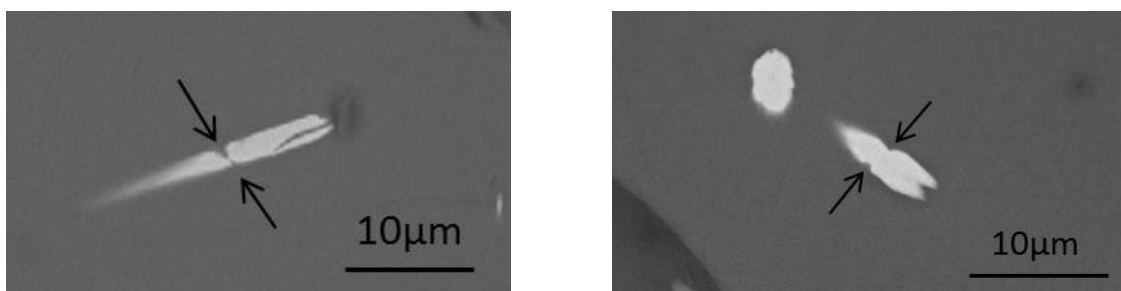


Figure 78 : Cristaux d'apatite présentant des marques d'attaque dans le verre C-Cr traité thermique à 895°C pendant 5 min (à gauche) et 10 min (à droite).

Les constantes de dissolution sont représentées dans un diagramme d'Arrhenius sur la Figure 79. Comme attendu, les données suivent une loi d'Arrhenius et la valeur de l'énergie d'activation déduite est de 416 (± 23) kJ/mol. Cette valeur se situe dans les mêmes ordres de grandeur que les valeurs rencontrées dans la littérature pour la dissolution des cristaux enrichis en terres rares dans des liquides silicatés naturels (Rapp and Watson, 1986).

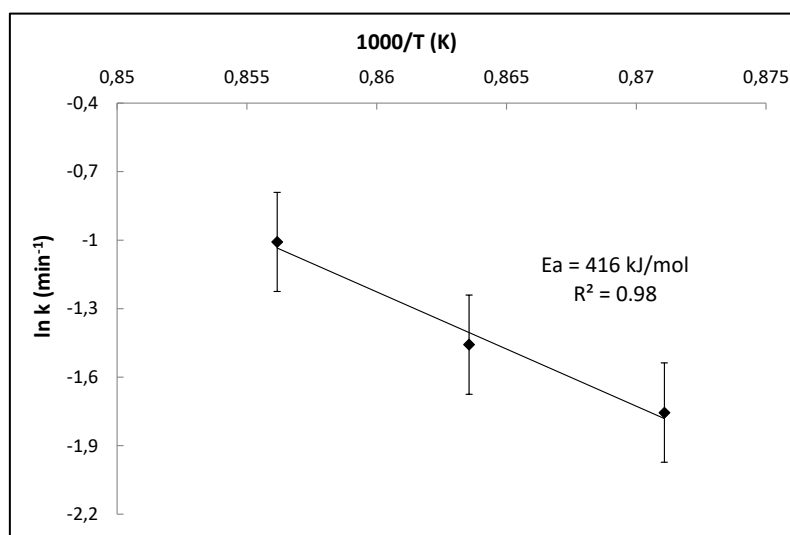


Figure 79 : Représentation des constantes de dissolution selon une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la dissolution des cristaux d'apatite dans le verre C-Cr déduite est de 416 kJ/mol.

D'autre part, la comparaison entre les durées caractéristiques de dissolution obtenues par l'application du modèle JMAK et d'après les données expérimentales montre une bonne

¹⁶ L'observation n'a pas pu se faire au microscope optique en lumière transmise du fait de la présence des deux phases mais également à cause des nombreuses bulles présentes dans le verre.

concordance à ± 4 min (Tableau 17). Ceci indique que le modèle prévoit bien le comportement de la dissolution des apatites dans le verre C-Cr. De plus, il ressort également de ce tableau qu'à seulement 875°C, la quasi-totalité des cristaux est dissoute en moins de 20 min, témoignant d'un système qui se rééquilibre rapidement. Ce temps est d'autant plus faible que la température est élevée. En effet, pour 895°C, il faut alors moins de 10 min pour dissoudre la quasi-totalité des cristaux. L'extrapolation de ces données révèle que moins de 5 min sont nécessaires pour dissoudre la quasi-totalité des cristaux à 905°C.

T (°C)	Durée calculée par JMAK (min)	Intervalle de temps d'après les expériences (min)
875	11	[15 - 20]
885	8	[10 - 15]
895	6	[5 - 10]

Tableau 17 : Comparatif des durées caractéristiques de dissolution (durée pour laquelle 90 % des cristaux d'apatite initialement présents sont dissouts) selon le modèle JMAK et les données expérimentales pour chaque température.

ii. Comparaison des verres C-Cr et S-Cr

Le Tableau 18 présente un comparatif des résultats obtenus par l'application du modèle JMAK dans le verre S-Cr et C-Cr aux mêmes températures d'étude (875°C, 885°C et 895°C). Il apparaît que la dissolution des apatites dans les deux verres étudiés présente les mêmes caractéristiques globales :

- le mécanisme en jeu est continu, indépendant de la température et correspond à la diffusion ;
- l'énergie d'activation est la même aux incertitudes près.

	Verre C-Cr	Verre S-Cr
T_{liq}	865°C	905°C
Exposant d'Avrami	✓ Mécanisme continu ✓ Indépendant de T ✓ Diffusion ✗ $n = 0,78$	✓ Mécanisme continu ✓ Indépendant de T ✓ Diffusion ✗ $n = 0,65$
Constantes de dissolution k (min ⁻¹)		
875°C	0,173	0,077
885°C	0,233	0,081
895°C	0,365	0,180
Energie d'activation (kJ/mol)	✓ 416 (± 23)	✓ 475 (± 90)

Tableau 18 : Tableau comparatif des résultats obtenus pour la dissolution des cristaux d'apatite dans le cas le verre C-Cr et S-Cr. Les constantes de dissolution à 875°C et 895°C pour le verre S-Cr ont été calculées d'après les données du chapitre 4.

Cependant, quelques différences entre les deux systèmes sont à noter. Ainsi, les valeurs de l'exposant d'Avrami sont légèrement différentes. Ceci s'expliquerait par le fait que, pour le verre S-Cr, les températures considérées ici sont inférieures à la T_{liq} des apatites dans le verre S-Cr et le phénomène d'attaque / fragmentation des cristaux est absent. A l'inverse, comme

indiqué dans le paragraphe précédent, dans le cas du verre C-Cr, les traitements thermiques de dissolution sont réalisées pour des températures supérieures à T_{liq} et des cristaux présentent effectivement des marques d'attaques (cf Figure 78), même si cela n'apparaît pas de manière aussi flagrante que dans le cas du verre S-Cr pour $T > T_{liq}$ (cf chapitre 4, partie III).

Dans la littérature, dans le cas d'un contrôle de la dissolution des cristaux par la diffusion, cette dernière étant liée à la viscosité à travers la relation de Stokes-Einstein, la vitesse de dissolution dépend également de la viscosité selon une loi $1/\sqrt{\eta}$ (cf § V.2.2 du chapitre 1). Donc plus la viscosité est faible, plus la dissolution est efficace. Le Tableau 19 présente la viscosité des verres C et S aux mêmes températures. Or, il apparaît que le verre C est plus fluide que le verre S pour une même température, ce qui explique donc que les valeurs des constantes de dissolution dans le verre C-Cr soient plus élevées d'un facteur 2,5 par rapport aux constantes dans le verre S-Cr (Tableau 18). D'autre part, les représentations de k_{C-Cr} (correspondant à la constante de dissolution dans le verre C-Cr) vs. k_{S-Cr} (correspondant à la constante de dissolution dans le verre S-Cr) et de $\sqrt{\eta_C}$ (viscosité du verre C) vs. $\sqrt{\eta_S}$ (viscosité du verre S) (Figure 80) montrent que les pentes des droites obtenues sont très proches (1,62 pour les constantes de dissolution et 1,03 pour les viscosités). Ceci semble confirmer que la différence entre les constantes de dissolution dans les verres S-Cr et C-Cr est directement liée à la différence des valeurs de viscosité dans chaque verre pour la même gamme de températures.

T (°C)	Viscosité calculée du verre C η_C (dPa.s)	Viscosité calculée du verre S η_S (dPa.s)
875	2715,2	3045,7
885	2207,5	2492,7
895	1808,2	2054,1

Tableau 19 : Viscosités calculées pour chaque verre d'après les lois VFT présentées en Annexe 2.

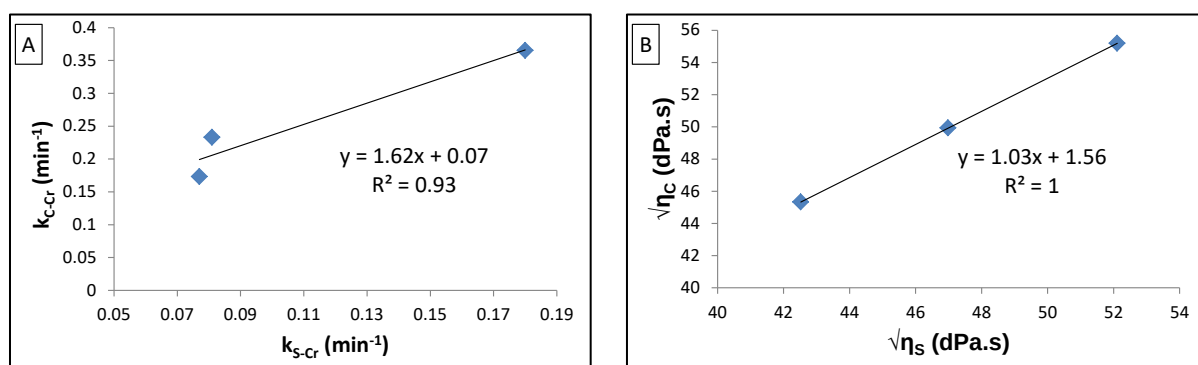


Figure 80 : A) Représentation des constantes de dissolution k_{C-Cr} du verre C-Cr en fonction des constantes de dissolution k_{S-Cr} du verre S-Cr ; B) Représentation de $\sqrt{\eta_C}$ en fonction de $\sqrt{\eta_S}$.

Néanmoins, malgré ces différences, il apparaît que le verre S-Cr est un bon système de référence pour l'étude dans un système simplifié de la dissolution des apatites dans le liquide borosilicaté. De plus, il permet d'étudier la dissolution dans un cas plus défavorable puisque les constantes de dissolution sont plus lentes.

II.2. La phase powellite dans le verre C-Cr

II.2.1. Evolution de la fraction cristalline au cours du temps et application du modèle JMAK

La caractérisation de l'état initial de cristallisation du verre C-Cr et la détermination de T_{liq} de la powellite dans le verre C-Cr (cf. chapitre 2) ont permis d'estimer la fraction initiale de cristaux f_0 à 1,58 % et T_{liq} à 890°C. Les traitements thermiques de dissolution réalisés à 875°C, 885°C et 895°C correspondent donc dans le cas de la powellite à étudier la dissolution pour ΔT +5°C, -5°C et -15°C.

Les données à 895°C ne sont pas représentées car le suivi de la fraction cristalline n'a pas été possible au-delà de 5 min de traitement thermique. En effet, à cette durée, la fraction cristalline résiduelle de powellite est de l'ordre de 0,021 %, cela correspond à plus de 98 % des cristaux initialement présents qui se sont dissouts. Pour 10 min de traitement thermique, la fraction cristalline de powellite est telle qu'elle n'est pas quantifiable par analyse d'images. L'étude du comportement de la dissolution pour $T > T_{liq}$ n'est donc pas possible.

Pour $T < T_{liq}$, la Figure 81 présente l'évolution des fractions cristallines. Celles-ci diminuent rapidement entre 0 et 5 min pour ensuite ralentir. Pour 885°C, cette fraction cristalline atteint dès 10 min de traitement thermique la fraction cristalline à l'équilibre $f_{eq} = 0,068$ %. Pour 875°C, la fraction cristalline évolue jusqu'à 20 min de traitement thermique pour atteindre la fraction résiduelle de 0,13 %. Remarquons par ailleurs que, comme attendu d'après la littérature pour $T < T_{liq}$ (Scholze, 1980; Zarzycki, 1982), plus la température s'éloigne de T_{liq} (dans un domaine inférieur à T_{liq}), plus la fraction cristalline à l'équilibre est grande.

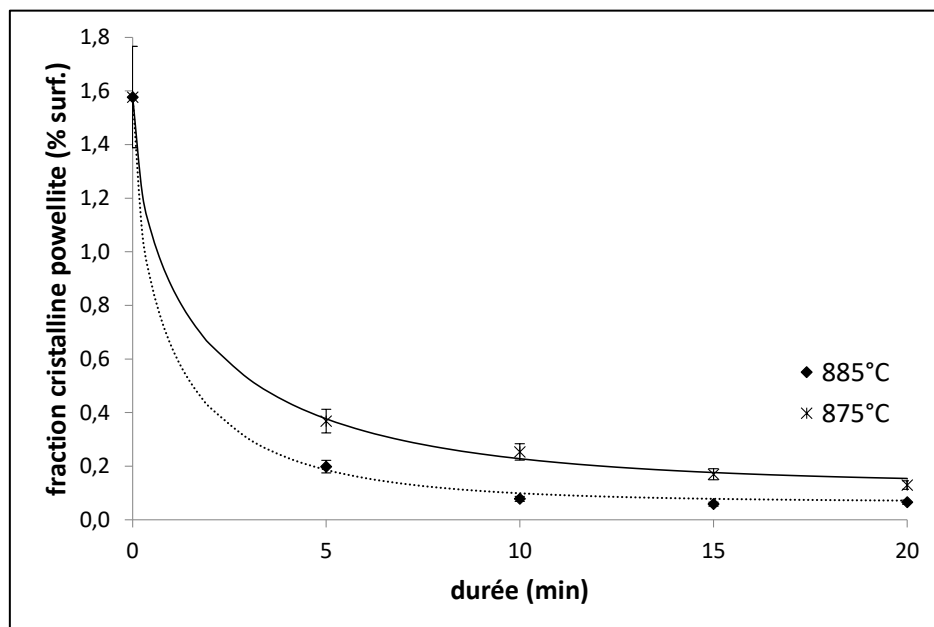


Figure 81 : Evolution des fractions cristallines de la phase powellite dans le verre C-Cr en fonction du temps pour 885°C et 875°C, soit respectivement $\Delta T = -5^\circ\text{C}$ et $\Delta T = -15^\circ\text{C}$. Les points correspondent aux données expérimentales, la courbe en trait plein à l'application du modèle JMAK et la courbe en pointillés sert de guide pour l'œil. Les incertitudes considérées correspondent aux incertitudes associées à l'analyse d'image (cf. § III.2.3 du chapitre 3).

L'étude de la validité du modèle JMAK classique a montré que dans le cas de la dissolution des apatites dans le verre S-Cr, ce modèle est applicable pour $T < T_{liq}$ et que les caractéristiques de la dissolution ne sont pas modifiées (cf chapitre 4). Ainsi, si le modèle est applicable pour la powellite, nous pouvons supposer qu'il l'est également pour $T < T_{liq}$. Le modèle utilisé pour décrire l'évolution de la fraction cristalline f au cours du temps t pour $T < T_{liq}$ est rappelé ci-dessous :

$$f(t) = f_{eq} + (f_0 - f_{eq}) * \exp(-(kt)^n) \quad (29)$$

avec f_{eq} la fraction cristalline à l'équilibre, f_0 la fraction cristalline initiale, n l'exposant d'Avrami et k la constante de dissolution (min^{-1}).

Le modèle JMAK est appliqué dans le cas présent uniquement pour la cinétique à 875°C. En effet, à 885°C, il y a trop peu de données exploitables (un seul point en dehors de f_0 et f_{eq}). Le comportement de l'exposant d'Avrami n est présenté pour 875°C sur la Figure 82. La valeur de la fraction cristalline initiale est fixée à $f_0 = 1,58 \%$ et la fraction cristalline à l'équilibre est fixée à la valeur obtenue expérimentalement à 20 min, soit $f_{eq} = 0,13 \%$. Les données expérimentales sont interpolées par une droite dont la pente correspond à la valeur de n , soit 0,61. L'application du modèle JMAK pour $T < T_{liq}$ est présentée sur la Figure 81, en fixant les paramètres n , f_{eq} et f_0 aux valeurs définies précédemment. De cette manière, par la méthode des moindres carrés, seule la constante de dissolution k est déterminée. Le meilleur ajustement est obtenu pour $k = 0,51 \text{ min}^{-1}$.

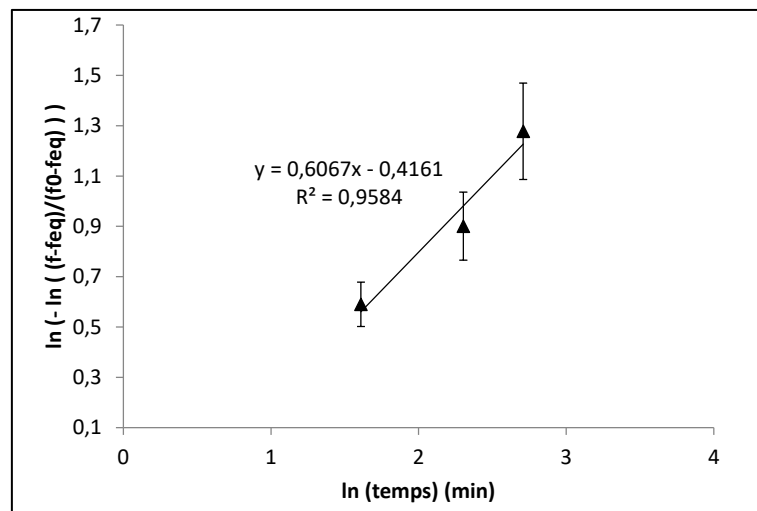


Figure 82 : Représentation $\ln(-\ln((f - f_{eq})/(f_0 - f_{eq})))$ en fonction de $\ln(\text{temps})$ pour la phase powellite. Les données expérimentales correspondent aux points.

II.2.2. Analyses des résultats et discussion

i. Rapidité de la cinétique de dissolution de la phase powellite

Le comportement de la dissolution des cristaux de powellite indique que la cinétique de dissolution est très rapide. En effet, à 895°C, la durée caractéristique de dissolution est

inférieure à 5 min contre moins de 10 min pour les apatites. Ceci se vérifie également par la comparaison des constantes de dissolution (Tableau 20) : la valeur de k de la powellite est 3 fois plus élevée que celle de l'apatite.

T (°C)	k powellite(en min ⁻¹)	k apatite(en min ⁻¹)
875	0,51	0,17

Tableau 20 : Comparaison de la valeur de la constante de dissolution k pour la powellite et l'apatite pour 875°C dans le verre C-Cr.

Il n'a pas été possible au cours de ce travail d'investiguer les raisons pour lesquelles la phase powellite se dissout particulièrement rapidement dans le verre C-Cr. Cependant, plusieurs hypothèses sont envisagées.

La première explication est associée à la taille des cristaux. En effet, comme le montre la description de l'état initial du verre C-Cr (§ III.2.3 du chapitre 2), bien que les fractions cristallines surfaciques d'apatite et de powellite soient équivalentes, la taille initiale des cristaux de powellite est petite (périmètre moyen de l'ordre de 3 μm) par rapport à celle des apatites (périmètre moyen de l'ordre de 11 μm). Or, de nombreuses études montrent l'influence de la taille de la particule sur sa dissolution dans les milieux aqueux (Briese et al., 2017; Diedrich et al., 2012; Mosharraf and Nyström, 1995; Ruiz-Agudo et al., 2012; Sun et al., 2012; Zhang and Lüttge, 2009) ou dans les études portant sur la réactivité des précurseurs dans les verres (Chevreux, 2016; Hрма et al., 2011). Ainsi, il ressort que la dissolution d'une particule est d'autant plus efficace que sa taille est petite. Ceci paraît logique étant donné que la vitesse de dissolution est connue pour être proportionnelle à la surface d'échange. Certains auteurs (Hрма et al., 2011) montrent que le coefficient de transfert de masse augmente avec la diminution de la taille de la particule. Dans le cas de la dissolution de cristaux dans des liquides silicatés, ceci n'a pas été étudié à notre connaissance.

Une seconde explication repose sur la diffusivité des principaux constituants de la powellite, à savoir CaO et MoO₃. En effet, nous avons montré que la dissolution de la powellite est contrôlée par la diffusion dans le système C-Cr. De plus, dans le chapitre 4, nous avons également montré qu'il existe une relation simple entre la constante de dissolution k du modèle JMAK et les coefficients de diffusion apparents (EBDC) des constituants du cristal. Or, comme précisé auparavant, la valeur de k pour la powellite est 3 fois plus élevée que celle de l'apatite dans le même système, signifiant que la diffusion des constituants de la powellite dans le liquide est probablement également bien plus élevée que celle des éléments constituant l'apatite. Une comparaison avec la littérature des coefficients de diffusion permettrait de confirmer cette hypothèse.

ii. Applicabilité du modèle JMAK à la phase cristalline powellite dans le verre C-Cr

Comme cela a déjà pu être expliqué plusieurs fois auparavant, l'alignement des données expérimentales sur la Figure 82 traitant du comportement de l'exposant d'Avrami indique que le mécanisme de dissolution de la powellite dans le verre C-Cr est continu dans le temps (Elmer et al., 2007). La valeur n déduite montre que la diffusion des éléments du cristal dans le liquide contrôle la dissolution (Christian, 1975). Ceci est en accord avec les conclusions

issues de la littérature traitant de la dissolution de cristaux dans des liquides silicatés (Zhang et al., 1989). D'autre part, le bon ajustement des données lors de l'application du modèle JMAK indique que celui-ci est approprié pour décrire le comportement de la cinétique de dissolution de la powellite dans le verre C-Cr. Enfin, la concordance entre la valeur de la constante de dissolution k et les observations expérimentales sur la rapidité du système, soulignée au-dessus, montre la pertinence de l'application du modèle JMAK à la dissolution de la powellite dans le verre C-Cr.

Ces différentes conclusions confirment l'applicabilité du modèle JMAK à la phase powellite dans le système C-Cr. Ainsi, cela permet d'étendre le domaine d'application du modèle JMAK à d'autres phases cristallines dans un système complexe. Cependant, la détermination de l'énergie d'activation de la dissolution pour la powellite n'a pas été possible ici puisqu'une seule valeur de constante de dissolution a pu être obtenue. L'acquisition de données supplémentaires sous T_{liq} permettrait de la déterminer.

II.3. Conclusions et perspectives de cette étude

Le modèle JMAK a été appliqué avec succès à la dissolution des cristaux d'apatite et de powellite dans le verre C-Cr. Dans les deux cas, le mécanisme contrôlant la dissolution durant tout le processus est la diffusion. Même si cela n'a pas pu être vérifié dans le cas de la powellite, ce mécanisme est de plus indépendant de la température dans le cas de l'apatite.

Concernant plus particulièrement l'étude effectuée sur l'apatite, la comparaison avec l'étude menée dans le verre S-Cr montre que ce dernier système est un bon analogue simplifié du verre complexe C-Cr pour l'étude du comportement général de la dissolution de cette phase cristalline. Néanmoins, dans le cas du verre C-Cr, la dissolution de l'apatite s'est révélée plus rapide que dans le cas du système simplifié S-Cr. La viscosité du verre C, plus faible que celle du verre S dans la même gamme de température, peut expliquer cette différence.

L'étude de la dissolution de la powellite a quant à elle montré que la cinétique est très rapide quelle que soit la température. Ainsi, à 895°C, en 10 min de traitement thermique, la quasi-totalité des cristaux initialement présents a disparu. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ce comportement : la petite taille initiale des cristaux de powellite ou alors la capacité des éléments constitutifs du cristal à diffuser plus rapidement dans le liquide silicaté. Au cours de cette thèse, il n'a pas été possible de privilégier l'une des deux hypothèses et des études complémentaires sont nécessaires pour répondre à cette question.

Ainsi, l'application du modèle JMAK peut être étendue à travers cette étude à un système complexe (jusqu'à 29 oxydes) et à différentes phases cristallines présentes simultanément dans le liquide. D'autre part, ce modèle se révèle être un outil performant pour l'industriel car il permet d'estimer à ± 5 min les durées caractéristiques de dissolution en fonction de la température dans le cas où l'état initial de cristallisation est connu.

Cependant, afin d'être entièrement représentatif du cas réel, une première perspective d'étude consisterait à étudier la dissolution dans le cas où des éléments insolubles, tels que les platinoïdes, sont présents dans le liquide borosilicaté. Lors de la cristallisation, ces insolubles

servent de sites de nucléation (Chouard, 2011; Delattre, 2014; Orlhac, 1999), et les cristaux se formant (comme la powellite) s'organisent en amas types « oursins » où l'insoluble en constitue le centre (Figure 83). Par ailleurs, cette configuration en oursin peut également se retrouver pour l'apatite même en l'absence d'insolubles (Figure 83). Un tel assemblage des cristaux peut modifier la cinétique de dissolution puisqu'entre les différentes aiguilles, la diffusion des éléments peut être modifiée du fait de la faible présence de liquide interstitielle. D'autre part, dans le four de vitrification à l'échelle industrielle, un système de brassage à l'aide d'agitateur et de bulles permet d'homogénéiser le liquide. D'après la littérature, dans le cas d'un contrôle de la dissolution par la diffusion, la convection accélère la dissolution (Kuo and Kirkpatrick, 1985). La connaissance des nouvelles constantes de dissolution k dans un tel cas permettrait de mieux définir les durées caractéristiques de dissolution dans une perspective d'optimisation du procédé.

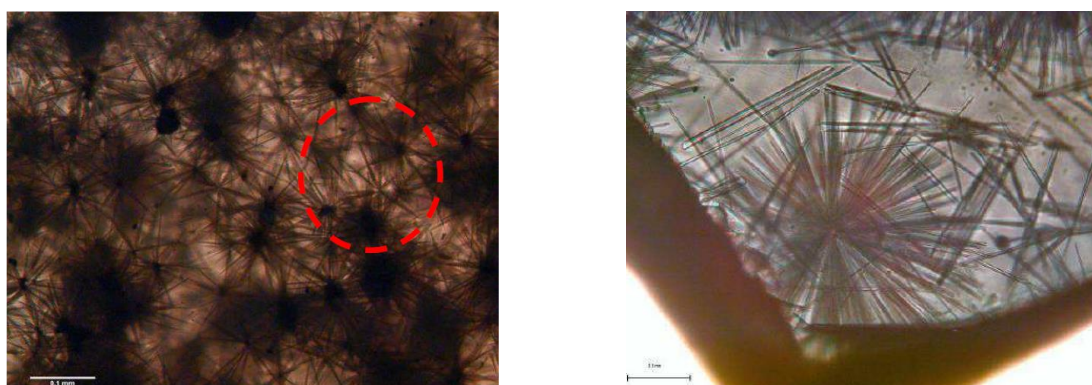


Figure 83 : Photographies prises au microscope optique en lumière transmise montrant l'organisation de cristaux en amas « d'oursins » dans le cas : à gauche des cristaux de powellite formés autour d'une particule insoluble, à droite dans le cas de l'apatite – images tirées de Delattre (2014).

III. Etude de l'application du modèle JMAK en régime dynamique – cas particulier du verre Nd-Cr

III.1. Sédimentation des cristaux dans le verre Nd-Cr

Le verre Nd, dont les caractéristiques sont présentées au chapitre 2, a une composition qui s'éloigne des compositions complexes généralement utilisées dans l'industrie nucléaire. De ce fait, il présente des propriétés éloignées des verres S et C étudiés. Ainsi, ce verre a une plus forte tendance à la cristallisation avec une cinétique rapide. Pour rappel, une fraction cristalline de l'ordre de 30 % surfacique a été obtenue pour un traitement thermique de 15 min à 800°C. Après le traitement thermique de nucléation-croissance effectué afin d'obtenir le verre Nd cristallisé (Nd-Cr), la fraction cristalline initiale f_0 d'apatite du verre Nd-Cr est estimée à 18,5 % contre environ 2 % dans les verres S-Cr et C-Cr. En outre, la température de liquidus des apatites se situe à 1180°C. A cette température, la viscosité du verre Nd est de 14 dPa.s. Or, ceci, ajouté à la significative différence de masses volumiques entre les cristaux ($\rho_c = 5,5 \text{ g.cm}^{-3}$ (Villars and Cenzual, 2012)) et le liquide ($\rho_l = 3,3 \text{ g.cm}^{-3}$ en l'absence de cristaux), peut conduire à une sédimentation des cristaux.

La vitesse théorique de sédimentation U d'un cristal peut être estimée en première approche par l'application de la loi de Stokes qui considère la sédimentation d'une particule sphérique de diamètre d dans un liquide au comportement newtonien et de viscosité η_l :

$$U = \frac{(\rho_c - \rho_l)d^2}{18\eta_l} g \quad (30)$$

avec g la constante gravitationnelle. Nous émettons plusieurs hypothèses afin de pouvoir appliquer cette loi :

- L'apatite est considérée comme une sphère de diamètre de 45 μm . Cette valeur correspond à la longueur moyenne des apatites dans le verre après observations au microscope optique ;
- La masse volumique du verre est celle du verre homogène, soit $\rho_f = 3266 \text{ kg.m}^{-3}$;
- La viscosité considérée est celle mesurée à 1180°C soit $\eta_f = 1,44 \text{ Pa.s}$.

Ainsi, l'application numérique de la loi de Stokes donne une première estimation de la vitesse de sédimentation à $1,7.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, soit de l'ordre de $104 \mu\text{m.min}^{-1}$. Il faut donc 40 min à un cristal situé dans la partie la plus haute de la capsule pour la traverser sur toute la hauteur de celle-ci ($4400 \mu\text{m}^{17}$). La vitesse de sédimentation ainsi estimée, même si de nombreuses hypothèses simplificatrices sont considérées, suggère une forte sédimentation à l'échelle des durées expérimentales considérées pour l'étude de la dissolution.

Le phénomène de sédimentation est en effet observé expérimentalement lorsque le verre Nd-Cr est exposé à des traitements thermiques pour des durées allant de 5 min à 20 min pour $T > T_{\text{liq}}$ (Figure 84). Le Tableau 21 présente l'estimation des vitesses de sédimentation U à l'aide de la mesure du front de sédimentation (épaisseur de verre sans cristaux) sur les mosaïques d'images acquises au MEB. Les vitesses de sédimentation calculées ne présentent pas d'écarts importants d'une durée et d'une température à l'autre. De plus, la vitesse de sédimentation moyenne entre les différentes températures se situe dans le même ordre de grandeur, à savoir de l'ordre de $100 - 150 \mu\text{m.min}^{-1}$, ce qui est cohérent avec la vitesse calculée par l'application de la loi de Stokes ($104 \mu\text{m.min}^{-1}$). Ainsi, les vitesses de sédimentation sont globalement les mêmes pour toutes les températures. Ceci paraît cohérent au vu de la gamme de températures considérées qui est très restreinte (10°C).

Vitesses de sédimentation expérimentale U ($\mu\text{m/min}$)						
T (°C)	5 min	7 min	10 min	15 min	20 min	Moyenne
1185	-	-	97	88	-	93
1190	84	121	90	87	-	95
1195	208	-	170	102	76	139

Tableau 21 : Estimation des vitesses de sédimentation expérimentales des apatites dans le verre Nd-Cr lors de la dissolution pour chaque durée et chaque température de traitement thermique.

¹⁷ Cette dimension correspond à la valeur du diamètre de la capsule (cf chapitre 3, § II.1.2).

Or, dans un contexte de dissolution, la sédimentation est susceptible :

- d'accélérer la dissolution des cristaux dans un premier temps puisqu'elle correspond à une forme de convection et le renouvellement de la couche à l'interface permet d'augmenter les vitesses de dissolution (cf § III.3, chapitre1) ;
- de ralentir voire de bloquer la dissolution dans un second temps puisque l'accumulation des cristaux au fond de la capsule peut modifier localement le système étudié. En effet, lors de la dissolution, le liquide résiduel entre les cristaux est susceptible de subir des modifications importantes de compositions et le système étudié et l'équilibre associé ne cessent donc d'évoluer.

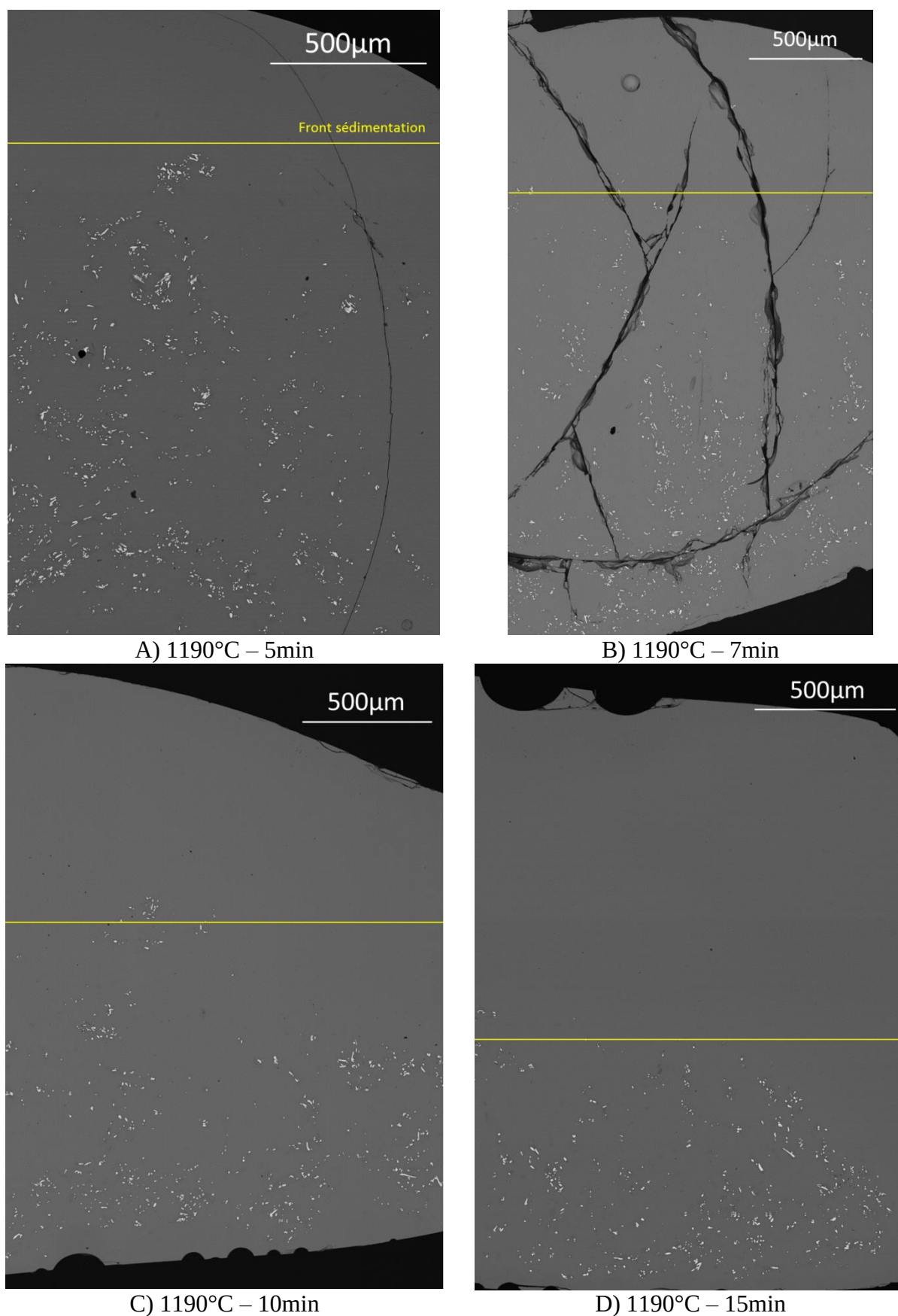


Figure 84 : Exemple de l'évolution du front de sédimentation dans le verre Nd-Cr traité thermique à 1190°C pour les études de cinétiques de dissolution. Le front de sédimentation global est matérialisé par la ligne jaune.

III.2. Evolution des fractions cristallines au cours de la dissolution

La dissolution des apatites dans ce verre est étudiée en mode isotherme pour $T > T_{liq}$ à 1185°C, 1190°C et 1195°C, soit à $\Delta T = +5^\circ\text{C}$, $+10^\circ\text{C}$ et $+15^\circ\text{C}$ pour 3 durées *a minima* entre 5 min et 20 min. Du fait de la forte sédimentation, la caractérisation de la fraction cristalline au cours du temps s'est faite en considérant toute la hauteur de la capsule (hauteur sans cristaux incluse) sur une largeur moyenne > 2 mm. L'incertitude sur les fractions cristallines obtenues correspond à l'incertitude associée à l'analyse d'image définie paragraphe III.2.3 du chapitre 3.

L'évolution de ces fractions cristallines au cours du temps est présentée sur la Figure 85. Pour plus de lisibilité, la fraction cristalline initiale f_0 n'est pas représentée. Ainsi, pour toutes les températures, la fraction cristalline diminue fortement entre 0 et 5 min de traitement de dissolution pour passer de 18,5 % à des valeurs comprises entre 1,6 % et 0,5 %. Pour des durées supérieures à 5 min, la fraction cristalline continue à décroître mais de façon moins prononcée.

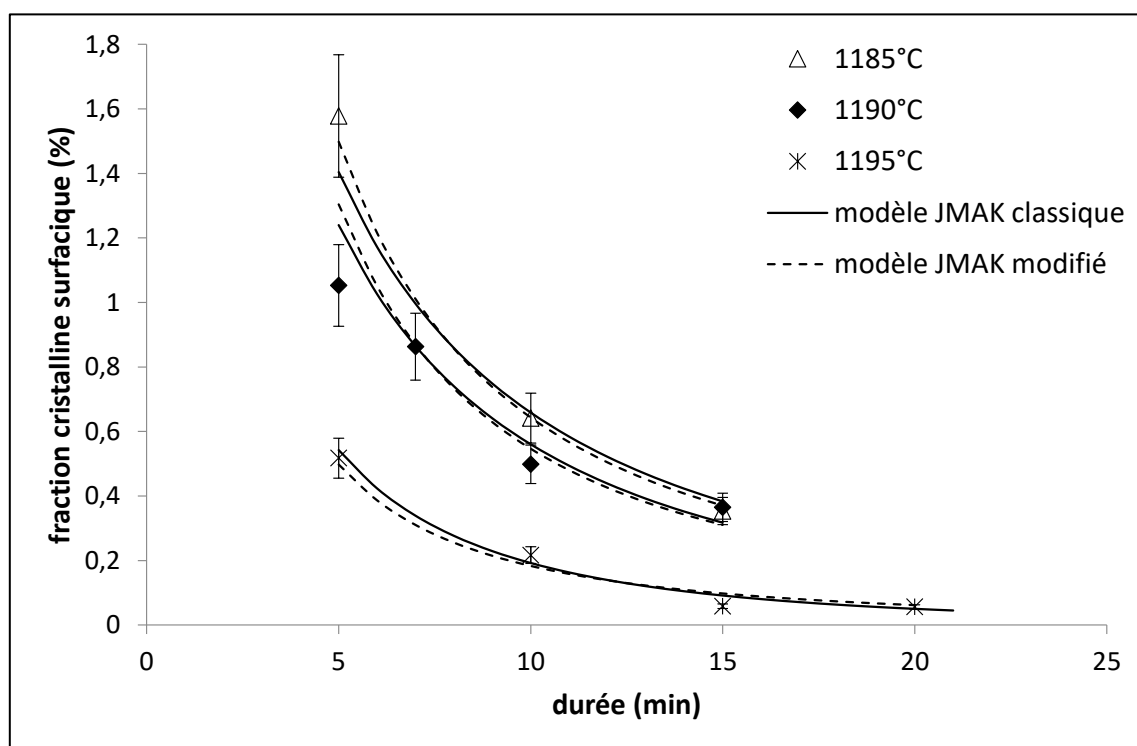


Figure 85 : Evolution des fractions cristallines en fonction du temps dans le verre Nd-Cr pour $T > T_{liq}$ à 1185°C, 1190°C et 1195°C. Les courbes en trait plein correspondent à l'application du modèle JMAK classique et en pointillés, du modèle JMAK modifié.

III.3. Modélisation de la dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr

Malgré la présence d'une forte sédimentation, configuration dans laquelle le modèle JMAK n'a jusqu'alors jamais été appliquée à notre connaissance, nous proposons de tester ce modèle sur ce système Nd-Cr. Deux modèles vont être successivement appliqués et comparés. Le premier modèle est le modèle classique et validé au chapitre précédent pour décrire la

cinétique de dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté pour $T > T_{\text{liq}}$ (équation (28), § II.1.1 de ce chapitre).

Le second modèle appliqué, appelé dans la suite « modèle JMAK modifié », est un modèle permettant de prendre en considération un facteur d’empiètement « c » des cristaux lors de la dissolution (cf § V.3.1 du chapitre 1). Ce paramètre permet de mieux traduire le comportement des fractions cristallines dans le cas où le modèle JMAK classique ne s’applique pas bien. Dans cette étude, ce paramètre peut permettre de prendre en compte la variation de la proportion cristalline et la répartition inégale de cristaux due à la forte sédimentation. L’expression alors considérée est rappelée ci-dessous :

$$f = f_0[1 + c(kt)^n]^{-1/c} \quad (31)$$

La signification des autres termes de l’équation (31) reste inchangée par rapport au modèle classique.

III.3.1. Cas sans paramètre d’empiètement « c » - JMAK classique

La première étape de l’application du modèle classique reste inchangée et consiste à caractériser le comportement de l’exposant d’Avrami n . La Figure 86 présente $\ln(-\ln(f/f_0))$ en fonction de $\ln(t)$ pour chaque température étudiée avec $f_0 = 18,5\%$. Les données expérimentales sont bien alignées et peuvent être ajustées par des droites. Les différentes valeurs de l’exposant d’Avrami sont peu dispersées (écart-type de 0,065) et par conséquent, la valeur est fixée à la valeur moyenne soit $n = 0,37$. De cette manière, l’application de l’équation (28) aux données (Figure 85) permet de déterminer les constantes de dissolution k par la méthode des moindres carrés. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 22.

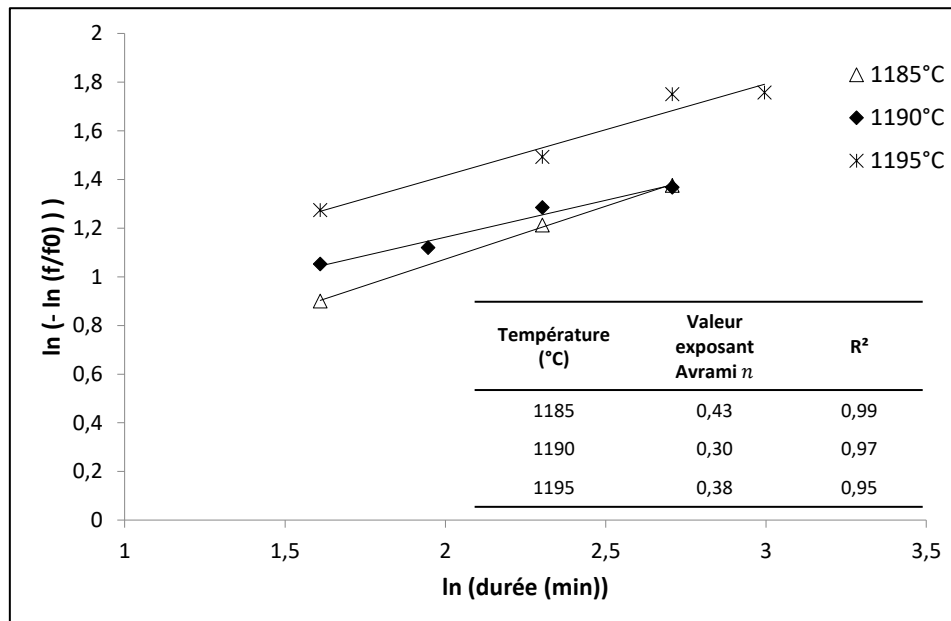


Figure 86 : Graphique permettant de caractériser le comportement de l’exposant d’Avrami lors de la dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr par l’application du modèle JMAK classique.

Températures (°C)	Constantes de dissolution k (min ⁻¹)
1185	2.56
1190	2.91
1195	5.97

Tableau 22 : Constantes de dissolution de l'apatite obtenues par l'application du modèle JMAK classique dans le verre Nd-Cr.

III.3.2. Cas avec paramètre d'empiètement « c » - JMAK modifié

Dans le cas du modèle JMAK modifié, le comportement de l'exposant d'Avrami est caractérisé à l'aide de l'expression suivante (Ferro, 2013) :

$$\ln\left(\frac{(f/f_0)^{-c} - 1}{c}\right) = n \ln(t) + n \ln(k) \tag{32}$$

Cependant, la représentation graphique de $\ln\left(\frac{(f/f_0)^{-c} - 1}{c}\right)$ en fonction de $\ln(t)$ nécessite une première estimation du paramètre c . Dans le cas présent, il est estimé en appliquant l'équation (31) aux fractions cristallines avec f_0 fixée à 18,5 %. Par la méthode des moindres carrés, les paramètres c , n et k sont estimés. Cependant, seule la valeur obtenue pour c est retenue (Tableau 23). Or, il ressort que les différentes valeurs de c sont quasiment identiques et la valeur pour chaque température peut donc être remplacée par la valeur moyenne à savoir $c = 0,37$ en vue de l'application de l'équation (32).

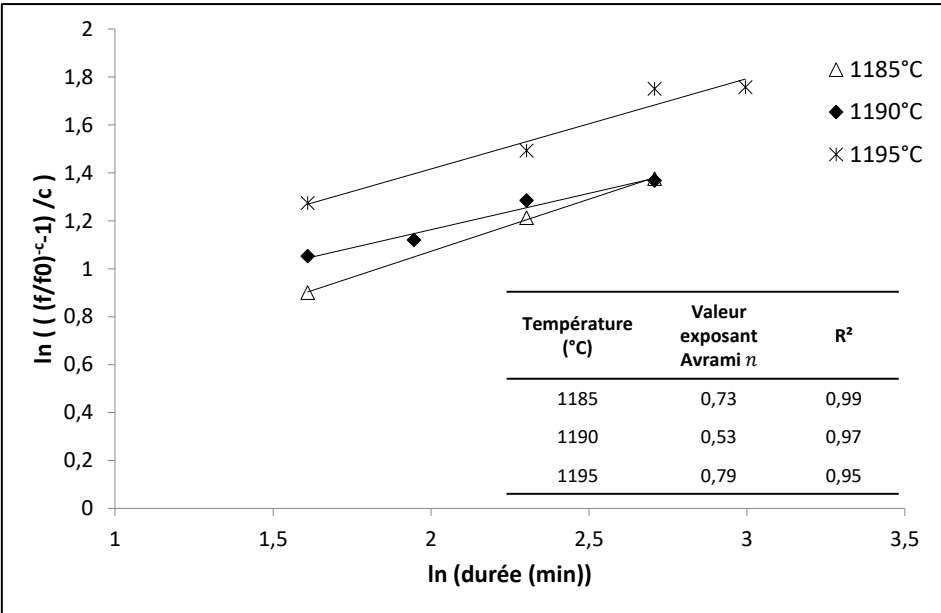


Figure 87 : Graphique permettant de caractériser le comportement de l'exposant d'Avrami lors de la dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr par l'application du modèle JMAK modifié.

Températures	Facteur	Constantes de
--------------	---------	---------------

(°C)	d'empiètement c	dissolution k (min ⁻¹) (avec $c = 0,37$)
1185	0,34	1,60
1190	0,40	1,81
1195	0,37	3,87

Tableau 23 : Facteur d'empiètement c et constantes de dissolution k obtenus par l'application du modèle JMAK modifié aux fractions cristallines d'apatite dans le verre Nd-Cr.

Le comportement de l'exposant d'Avrami est considéré à l'aide de l'équation (32) (Figure 87). Il apparaît que les données expérimentales pour chaque température sont alignées. Concernant les valeurs n déduites, pour 1185°C et 1195°C, les valeurs sont très proches alors que la valeur à 1190°C se distingue. Cette brusque variation pourrait indiquer un changement du mécanisme de dissolution. Cependant aucun indice ne suggère ceci d'après les observations au MEB et au microscope optique. Pour cette raison, nous choisissons de considérer la valeur moyenne pour la suite, soit $n = 0,68$. Finalement, par la méthode des moindres carrés, l'équation (31) est appliquée aux données expérimentales (Figure 85) afin d'en déduire la constante de dissolution pour chaque température étudiée (Tableau 23).

III.4. Discussion sur la modélisation des cinétiques de dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr

III.4.1. Applicabilité des modèles JMAK à toute la charge expérimentale

Quel que soit le modèle appliqué, la linéarité des points expérimentaux lors de la caractérisation de l'exposant d'Avrami montre que le mécanisme contrôlant la dissolution est le même tout au long du processus pour chaque température considérée. D'autre part, la faible dispersion des valeurs de l'exposant d'Avrami argumente en faveur d'un mécanisme indépendant de la température. Enfin, l'application de ces deux modèles montre un bon ajustement avec les données expérimentales. Cependant, la valeur de l'exposant d'Avrami n'est pas identique d'un modèle à l'autre.

Dans le cas du modèle JMAK classique, la valeur déterminée ($n = 0,37$) n'est pas référencée dans la littérature. En effet, il n'existe pas de travaux présentant des valeurs $n < 0,5$ et il est donc compliqué d'associer à cette valeur un mécanisme de dissolution. Ce modèle ne semble donc pas pertinent dans le système Nd-Cr considéré.

Dans le cas du modèle JMAK modifié, la valeur obtenue ($n = 0,68$) correspond à un mécanisme diffusif (Christian, 1975) et est proche des valeurs obtenues dans le système S-Cr. Ceci est en accord avec Zhang et al. (1989) qui ont conclu à un contrôle de la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés par la diffusion. De plus, le facteur d'empiètement c dans cette étude permettrait de prendre en compte le phénomène de variation de la proportion cristalline et la répartition inégale des cristaux due à la sédimentation (cf. § V.3.1 du chapitre 1). Dans le système considéré, ce phénomène ne peut être négligé du fait de la forte sédimentation des cristaux observée dès 5 min de traitement thermique, sédimentation qui amène à une accumulation rapide des cristaux à la base de la capsule.

Ainsi, le modèle JMAK modifié apparaît pertinent dans le cas d'un régime dynamique pour déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution. Il permet ainsi de démontrer que dans le système Nd-Cr, la dissolution reste contrôlée par la diffusion. Néanmoins, la représentation des constantes de dissolution dans un diagramme d'Arrhenius conduit à une énergie d'activation aberrante, suggérant que ce modèle n'est pas adapté tel quel pour déterminer les autres caractéristiques de la dissolution (Figure 88).

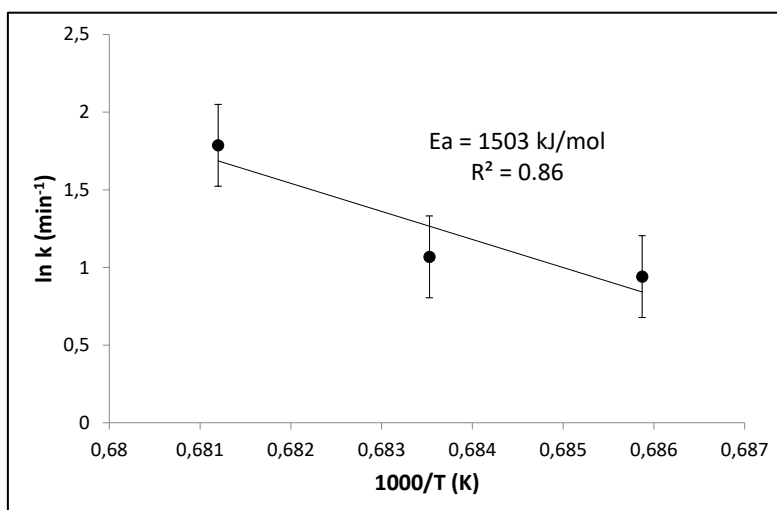


Figure 88 : Représentation dans un diagramme d'Arrhenius des constantes de dissolution obtenues par l'application du modèle JMAK modifié sur toute la hauteur du verre présent dans la capsule.

Cependant, dans la zone d'accumulation des cristaux, le régime peut être considéré comme statique et non plus dynamique. Ceci suggère que la modèle JMAK classique est probablement applicable en ne considérant non pas le système dans son ensemble (zone avec et sans cristaux) mais uniquement la zone où sont concentrés les cristaux.

III.4.2. Modèle JMAK classique appliqué à la zone concentrée en cristaux

D'après les conclusions du paragraphe précédent, il est proposé dans ce paragraphe de tester l'application du modèle JMAK classique dans le cas où seule la zone où les cristaux sont concentrés (à la base de la capsule donc) est considérée. La définition de cette nouvelle zone est délicate, néanmoins, la sélection s'est faite sur la partie du verre la plus basse dans la capsule en tentant de garder une hauteur constante. Les fractions cristallines dans cette zone sont donc à nouveau estimées à l'aide de la méthodologie optimisée présentée partie III.2 du chapitre 3. D'autre part, étant donné que cette concentration en cristaux est visible à partir de 5 min de traitement thermique, nous choisissons de définir le nouveau couple (t_0, f_0) à $t_0 = 5 \text{ min}$ et $f_0 = f(5 \text{ min})$. La Figure 89 présente l'évolution des fractions cristallines recalculées en prenant en compte le changement de variable pour le couple (t_0, f_0) . L'incertitude sur ces nouvelles fractions cristallines n'a pas été estimée mais elle est supposée plus importante que $\pm 12 \%$. En effet, la représentativité des zones analysées peut être discutée du fait qu'elles sont plus petites et plus difficiles à définir. Ceci a finalement des conséquences sur l'ensemble des résultats suivants. Néanmoins, plus que les valeurs en elles-mêmes, ce sont les tendances qui sont considérées.

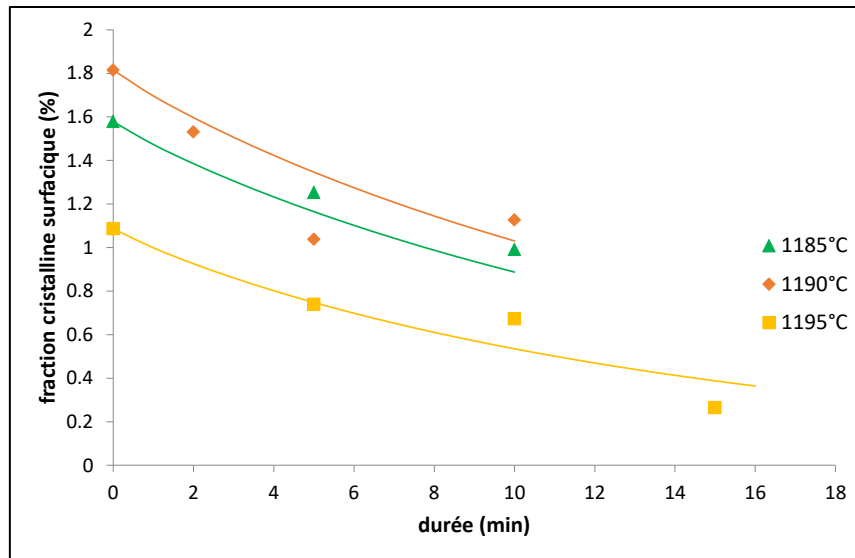


Figure 89 : Evolution en fonction du temps des fractions cristallines recalculées en ne considérant que la zone de concentration des cristaux. La durée et la fraction initiales sont associées aux données expérimentales après 5 min de traitement thermique. Les courbes correspondent à l'application du modèle JMAK classique.

Les valeurs de l'exposant d'Avrami sont estimées à partir de ces nouvelles données et sont présentées dans le Tableau 24. Pour les mêmes raisons que dans le paragraphe III.3.2, sa valeur est fixée à la moyenne des trois valeurs, soit $n = 0,92$. D'après la littérature (Christian, 1975), cette valeur est associée à un mécanisme diffusif comme attendu d'après l'application du modèle JMAK modifié à toute la charge (zone avec et sans cristaux).

Températures (°C)	Exposant d'Avrami n
1185	1,01
1190	0,67
1195	1,09

Tableau 24 : Valeurs de l'exposant d'Avrami déterminée lors de la modélisation par le modèle JMAK classique des cinétiques de dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr.

L'application du modèle JMAK classique est ensuite effectuée en considérant n et f_0 fixés (Figure 89). Bien que les incertitudes n'aient pas pu être estimées, le modèle s'ajuste globalement bien aux données expérimentales. Les constantes de dissolution obtenues dans le système Nd-Cr sont présentées dans le Tableau 25. D'autre part, comme le système est gouverné par la diffusion, les constantes de dissolution doivent suivre une loi d'Arrhenius (Figure 90). Ainsi, malgré la dispersion des points ($R^2 = 0,7$), l'énergie d'activation déduite est de l'ordre de 400 kJ/mol. Cette valeur est proche de la valeur déterminée dans le système S-Cr et est cohérente avec les données de la littérature (Rapp and Watson, 1986).

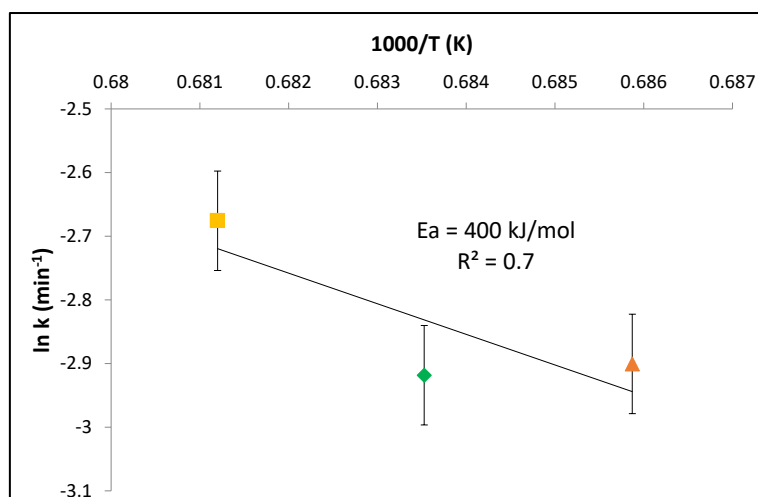


Figure 90 : Représentation dans un diagramme d'Arrhenius des constantes de dissolution obtenues par l'application du modèle JMAK classique dans la zone où les cristaux sont concentrés. Bien que les données soient dispersées, l'énergie d'activation est de l'ordre de 400 kJ/mol.

Concernant les durées caractéristiques, elles sont de l'ordre de 15 à 30 min. Ceci montre que la dissolution des cristaux est ralentie pour $t > 5 \text{ min}$. D'après la littérature (cf chapitre 1 § V.2.2) et l'étude effectuée sur le verre C-Cr, la viscosité du verre impacte les vitesses de dissolution. Néanmoins, la comparaison avec le système statique S montre que la viscosité ne permet pas d'expliquer les valeurs de k dans le système Nd (Tableau 25). En effet, bien que la viscosité du verre Nd soit plus faible, les constantes de dissolution sont bien plus faibles par rapport au verre S. Ceci suggère que d'autres paramètres (en plus de la température et de la viscosité) impactent probablement les constantes de dissolution k .

Températures (°C)	Système Nd		Système S	
	Constante de dissolution k (min ⁻¹)	Viscosité (dPa.s)	Constante de dissolution k (min ⁻¹)	Viscosité (dPa.s)
1185	0,055	13,7	3031	51,5
1190	0,054	13,1	3465	49,4
1195	0,069	12,5	3958	47,4

Tableau 25 : Comparaison des constantes de dissolution k et des viscosités pour chaque température pour le système Nd et S. Les constantes de dissolution pour le verre S ont été obtenues pour ces températures par extrapolation des résultats du chapitre 4.

III.4.3. Le système Nd-Cr : une dissolution complexe en deux phases

Le système Nd-Cr s'avère être un système complexe à traiter du fait principalement de la sédimentation des cristaux. Celle-ci a en effet des effets sur la dissolution en deux temps.

i. 1^{ère} phase : $0 \text{ min} < t < 5 \text{ min}$

D'après les estimations théoriques et expérimentales de la vitesse de sédimentation des cristaux dans le système Nd-Cr, en 5 min de traitement thermique, la sédimentation a un effet majeur sur le système (entre 500 à 750 μm de verre sans cristaux). Par ailleurs, pendant cette période, la dissolution est efficace puisque pour chaque température étudiée, les données expérimentales indiquent que 90 % des cristaux initialement présents ($f_0 = 18,5 \%$) se sont

dissouts ($f_{5min} < 1,85 \%$). Dans cette phase, la durée caractéristique de dissolution est donc inférieure à 5 min. Cette efficacité de la dissolution peut s'expliquer par l'effet de la sédimentation qui a tendance à accélérer la dissolution dans le cas d'un contrôle par la diffusion (Kuo and Kirkpatrick, 1985).

ii. 2^{ème} phase : pour $t > 5 \text{ min}$

Dans cette phase, la majorité des cristaux restant ont tous sédimenté au fond de la capsule. Dans cette configuration, le système est alors statique et non plus dynamique. Le modèle JMAK classique est donc appliqué avec succès (§ III.4.2 de ce chapitre). Ainsi, le mécanisme contrôlant la dissolution est la diffusion et les valeurs des constantes de dissolution k semblent justes puisqu'elles conduisent à une énergie d'activation réaliste (de l'ordre de 400 kJ/mol) vis-à-vis de la littérature et de nos autres études.

Dans cette deuxième phase, les durées caractéristiques pour la gamme de températures considérée montrent une dissolution ralentie puisqu'il faut de l'ordre de 15 à 30 min pour dissoudre 90 % des cristaux restant après 5 min de traitement thermique. La comparaison avec le système statique S-Cr confirme en effet que la dissolution dans cette deuxième phase est nettement ralentie alors que le système Nd est plus fluide que le système S aux températures considérées (autour de 1180°C). Ceci suggère que les constantes de dissolution sont également dépendantes d'autres paramètres que la température et la viscosité. Dans le cas présent, plusieurs autres paramètres peuvent être envisagés :

- la composition du liquide : comme indiqué en début de cette partie, ce verre a une composition s'éloignant des compositions du verre S et C ;
- la taille et l'agencement des cristaux, un effet de la taille des cristaux sur k a déjà été suggéré dans le cas de la dissolution de la powellite dans le verre C-Cr (cf. § II.2.2). D'autre part, les cristaux semblent se regrouper (Figure 91). Un tel agencement peut ralentir la diffusion des espèces chimiques de par le manque de liquide interstitiel ;
- l'écart à la T_{liq} : dans le chapitre 4, il a été montré que selon la position par rapport à T_{liq} , des mécanismes additionnels pouvaient apparaître comme l'attaque / fragmentation des cristaux. Bien que l'effet de ce mécanisme sur les cinétiques de dissolution n'ait pas encore été clairement identifié, on peut imaginer que si l'écart à T_{liq} est important, l'effet de ce mécanisme peut être accentué, modifiant alors la cinétique.

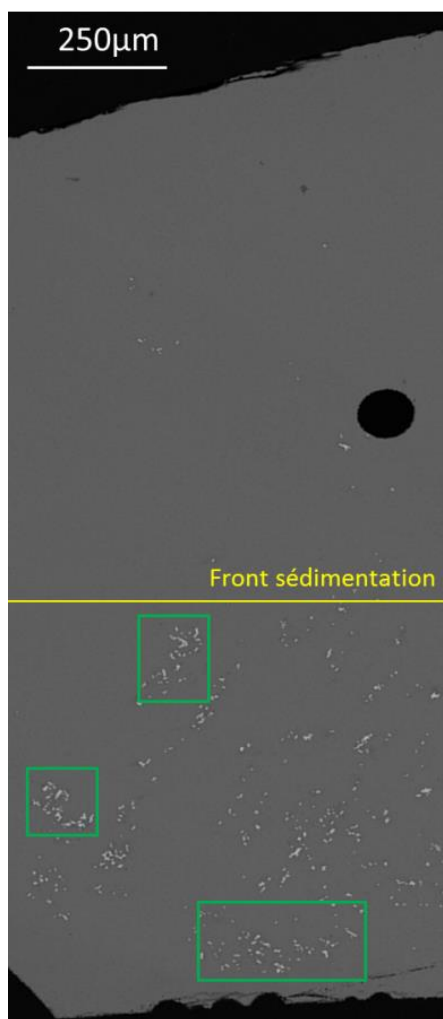


Figure 91 : Verre Nd-Cr traité thermique à 1195°C pendant 5 min, les carrés verts encadrent des zones où les cristaux semblent se regrouper.

III.5. Conclusions et perspectives de cette étude

La dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr a été étudiée pour 3 températures supérieures à T_{liq} (1185°C, 1190°C et 1195°C). Ce verre présente la particularité d'avoir une forte proportion initiale de cristaux ($f_0 = 18,5\%$). En outre, les expériences de dissolution ont mis en évidence une forte sédimentation dont la vitesse est estimée à 100 – 150 $\mu\text{m}/\text{min}$. Ce verre permet donc l'étude de la dissolution des cristaux dans un système dynamique.

Dans un premier temps, les fractions cristallines sont calculées en considérant le verre dans son ensemble (zone avec et sans cristaux). Deux modèles JMAK sont appliqués à ces données afin de modéliser la dissolution des apatites dans le verre Nd-Cr. Le premier est le modèle JMAK classique dont l'application a été validée dans le cas de la dissolution de cristaux dans un liquide silicaté dans le chapitre 4. Le second modèle, appelé modèle JMAK modifié, considère un facteur d'empiètement « c » qui permet de prendre en compte la variation de la proportion cristalline et la répartition inégale des cristaux due à la sédimentation. Bien que mathématiquement parlant, les modèles s'appliquent bien à l'évolution des fractions cristallines au cours du temps pour chaque température, les valeurs de l'exposant d'Avrami

obtenus avec le modèle classique sont aberrantes alors que dans le cas du modèle modifié, ces valeurs indiquent un contrôle de la dissolution par la diffusion. Ainsi, ce modèle JMAK modifié permet de connaître le mécanisme limitant la dissolution dans le cas d'un régime dynamique, à l'inverse du modèle JMAK classique qui ne permet pas de conclure.

D'autre part, du fait de la forte sédimentation des cristaux, les cristaux s'accumulent rapidement à la base de la capsule. Dans cette zone, le régime peut ne plus être considéré comme dynamique mais statique, suggérant que le modèle JMAK classique peut être appliqué dans ce domaine. Ceci est effectué avec succès et permet de confirmer que la dissolution est limitée par la diffusion. De plus, il est possible d'accéder aux constantes et à l'énergie d'activation de la dissolution.

Ainsi, au sein du verre Nd-Cr, la dissolution est un processus en deux étapes. La première (des durées expérimentales comprises entre 0 et 5 min) correspond à une dissolution rapide puisqu'en moins de 5 min, aux températures considérées, 90 % des cristaux initiaux sont dissouts. Cette rapidité peut s'expliquer par la présence de la sédimentation qui favorise la dissolution contrôlée par la diffusion. Au-delà de 5 min de traitement thermique, les cristaux sont majoritairement accumulés à la base de la capsule. Le régime n'est alors plus dynamique mais statique : c'est la deuxième étape. L'application du modèle JMAK classique montre ainsi que la dissolution est ralentie, ce qui ne peut pas s'expliquer par la viscosité du système. Ceci suggère que les constantes de dissolution sont dépendantes d'autres paramètres que la température et la viscosité et que l'on suppose être :

- la composition du liquide,
- la taille et l'agencement des cristaux,
- l'écart à la température de liquidus.

Cette étude montre ainsi qu'il peut être difficile de caractériser et de modéliser la dissolution des cristaux dans un système dynamique. Pour ce faire, il apparaît essentiel de bien définir voire de décomposer le processus de dissolution. De plus, ce système a mis en avant que les constantes de dissolution sont très probablement dépendantes de nombreux paramètres non considérés jusqu'à présent dans les modèles. Tous ces points mériteraient d'être investigués plus en détails par des études complémentaires.

IV. Conclusions générales du chapitre

Le but de ce chapitre était d'investiguer les domaines d'application du modèle JMAK à des systèmes plus complexes. Ainsi, avec le système C-Cr, l'application du modèle JMAK classique a pu être généralisée à un système ayant une composition complexe (29 oxydes pour rappel) dans laquelle deux phases cristallines, l'apatite et la powellite, se forment voire se dissolvent simultanément. Dans le cas du système Nd-Cr, du fait de l'importante sédimentation aux températures d'étude (autour de 1180°C), la dissolution en régime dynamique a pu être étudiée et le modèle JMAK modifié peut apparaître le plus adapté à appliquer.

Ainsi, dans chaque cas, le mécanisme contrôlant la dissolution est identifié à l'aide des modèles JMAK classique et modifié et les paramètres clés tels que la durée caractéristique de dissolution sont déterminés. Cependant, il semblerait que les constantes de dissolution soient dépendantes d'autres paramètres. Au cours de cette étude, les paramètres suspectés sont :

- La composition du verre,
- L'écart à la température de liquidus,
- La taille des cristaux, leur agencement, leur morphologie et leur nature,

L'étude de ces différents points permettrait une meilleure compréhension des phénomènes de dissolution des cristaux dans les liquides silicatés mais également de développer et de déterminer les domaines d'application des modèles JMAK.

Références

- Briese, L., Arvidson, R.S., Luttge, A. (2017). The effect of crystal size variation on the rate of dissolution – A kinetic Monte Carlo study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 167-175.
- Chevreaux, P. (2016). Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus.
- Chouard, N. (2011). Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Christian, J.W. (1975). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I.
- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Diedrich, T., Dybowska, A., Schott, J., Valsami-Jones, E., Oelkers, E.H. (2012). The dissolution rates of SiO₂ nanoparticles as a function of particle size. *Environmental Science and Technology*, 46(9): 4909-4915.
- Elmer, J.W., Palmer, T.A., Specht, E.D. (2007). Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A: 464-475.
- Ferro, P. (2013). A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels. *Acta Materialia*, 61: 3141-3147.
- Hrma, P. et al. (2011). Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357: 820-828.
- Kuo, L.-C., Kirkpatrick, J. (1985). Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. *American Journal of Science*, 285: 51-90.
- Mosharraf, M., Nyström, C. (1995). The effect of particle size and shape on the surface specific dissolution rate of micro-sized practically insoluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 122(1): 35-47.
- Orlhac, X. (1999). Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, modélisation de son évolution à long terme, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc.
- Rapp, R.P., Watson, B.E. (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94: 304-316.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A. (2012). Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.
- Scholze, H. (1980). *Le verre : Nature, structure et propriétés*. Institut du verre, 2nd Edition.
- Sun, J. et al. (2012). Effect of particle size on solubility, dissolution rate, and oral bioavailability: Evaluation using coenzyme Q10 as naked nanocrystals. *International Journal of Nanomedicine*, 7: 5733-5744.
- Villars, P., Cenzual, K. (2012). Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂ (CaNd₄[SiO₄]₃O) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" - http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1403087. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- Zarzycki, J. (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Masson.
- Zhang, L., Lüttge, A. (2009). Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and

grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.

Zhang, Y., Walker, D., Leshner, C.E. (1989). Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102: 492-513.

Conclusions et perspectives générales

Conclusions et perspectives générales

Conclusions

Dans le cadre du confinement des déchets de Haute Activité à Vie Longue issus de la production d'électricité d'origine nucléaire, la France a fait le choix de la structure vitreuse aluminosodo-borosilicatée. Ce verre nucléaire élaboré dans les ateliers R7 et T7 de la Hague est homogène hormis les métaux nobles, Pd, Rh, Ru qui y sont dispersés. Des phénomènes de cristallisation, suivis d'une étape de dissolution de ces phases cristallines sont susceptibles de se produire lors de l'élaboration du verre. La formation des cristaux par nucléation – croissance a déjà fait l'objet de nombreuses études mais à ce jour, peu de données existent sur la dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés d'intérêt pour le nucléaire. L'objet de cette étude est de mieux connaître les phénomènes de dissolution de ces cristaux dans le verre fondu.

Dans le cadre de cette étude, une phase cristalline rencontrée à diverses étapes de la vitrification a été étudiée : les silicates de terres rares (=TR) de structure apatite de formule type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Trois compositions de verres ont ainsi permis d'étudier la dissolution de cette phase dans différentes conditions, à savoir dans le cadre d'un « verre S » analogue simplifié du verre de confinement, d'un « verre C » complexe de composition similaire au verre R7T7 et d'un « verre Nd », verre à 5 oxydes enrichi en néodyme par rapport au verre nucléaire. Pour chacun de ces systèmes, la température de liquidus de l'apatite (notée T_{liq}), c'est-à-dire la température au-delà de laquelle les cristaux ne sont plus stables thermodynamiquement, a été soigneusement déterminée.

Une première étape de ce travail a consisté à caractériser expérimentalement la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté. Dans ce but, des traitements thermiques isothermes de longues durées sont réalisés afin de favoriser la présence des phases cristallines au sein des verres considérés. Une méthodologie optimisée de référence a ensuite été définie pour suivre la dissolution des cristaux. Les expériences de dissolution consistent à effectuer des traitements thermiques en mode isotherme sur le verre partiellement cristallisé. Afin de pallier la volatilité de certains éléments du verre (en particulier Na et B), ces expériences sont réalisées en système fermé à l'aide de capsules en platine. La dissolution des cristaux est ainsi suivie à travers :

- l'évolution de la fraction cristalline au cours du temps, celle-ci étant obtenue après analyse d'images des mosaïques acquises au MEB en électrons rétrodiffusés sur des surfaces polies ;
- l'évolution des profils chimiques à l'interface cristaux/liquide à l'aide d'une microsonde électronique.

La dissolution des cristaux dans le cas d'un régime statique

Afin de modéliser les cinétiques de dissolution, l'équation généralisée Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) est appliquée aux fractions cristallines. Ce modèle, initialement développé pour modéliser les transformations de phases dans les métaux et alliages, est souvent appliqué dans le cadre de la cristallisation dans le verre fondu mais sa validité n'a pas été démontrée dans le cadre de la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés. Au cours de cette étude, son application a été validée pour modéliser les cinétiques de dissolution des apatites dans le liquide borosilicaté :

- dans un régime ne présentant aucune forme de convection ;
- quelle que soit la température d'étude autour de T_{liq} , il est montré que ce modèle peut être appliqué autour de T_{liq} pour des températures supérieures et inférieures à T_{liq} . Par ailleurs, l'étude montre que les caractéristiques de la dissolution des apatites sont les mêmes pour $T < T_{liq}$ et $T > T_{liq}$;
- dans le cadre d'un système simple S ainsi que dans un système complexe tel que le verre C qui présente plusieurs phases cristallisées simultanément ;
- l'extension de ce modèle à la dissolution d'autres phases cristallines d'intérêt est testée favorablement avec la phase powellite ($CaMoO_4$) dans le verre C.

L'expression généralisée de ce modèle est la suivante :

$$f(t) = f_{eq} + (f_0 - f_{eq}) * \exp[-(kt)^n]$$

où $f(t)$ est la fraction cristalline non dissoute à l'instant t , f_{eq} la fraction cristalline à l'équilibre (nulle pour $T > T_{liq}$), f_0 la fraction cristalline initiale, k la constante de dissolution et n l'exposant d'Avrami. A travers ces deux derniers paramètres, il est ainsi possible d'accéder aux caractéristiques de la dissolution.

- Exposant d'Avrami n

La valeur de cet exposant permet de déterminer le mécanisme contrôlant la dissolution. Ainsi, dans les systèmes C et S, sa valeur étant comprise entre 0,5 et 1, la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté est limitée par la diffusion des éléments constitutifs du cristal au sein du liquide. Cependant, il est constaté que pour $T > T_{liq}$, la valeur de n est légèrement supérieure (0,84) à celle obtenue pour $T < T_{liq}$ (0,65). Une explication avancée à cette différence est celle de l'existence d'un mécanisme supplémentaire observé pour $T > T_{liq}$, appelé « fragmentation / attaque des cristaux ». Ce mécanisme a deux effets notables :

- 1) la modification de la morphologie des cristaux, les apatites ne se présentant plus sous la forme de prismes,
- 2) la fragmentation des cristaux en deux ou plusieurs morceaux, ceci conduisant donc à avoir davantage de cristaux mais plus petits.

- Constante de dissolution k (s^{-1})

Les constantes de dissolution obtenues permettent de déterminer les durées caractéristiques de dissolution. D'autre part, comme ces constantes suivent une loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation de la dissolution est déterminée (de l'ordre de 450 – 500 kJ/mol pour la phase apatite). En outre, il apparaît également que ces constantes de dissolution sont directement proportionnelles aux coefficients de diffusion qui présentent une énergie d'activation similaire. Ceci valide donc l'application du modèle JMAK pour la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés et suggère que le modèle JMAK puisse être prédictif.

Ce modèle s'avère donc être un outil pertinent pour déterminer les caractéristiques de la dissolution des cristaux dans les liquides silicatés. De ce fait, il offre de nombreuses perspectives d'applications dans le milieu industriel verrier en général.

La dissolution des cristaux dans le cas d'un régime dynamique

L'étude de la dissolution dans le cas d'un régime dynamique est appréhendée à travers l'étude du verre Nd. En effet dans ce système, une sédimentation des cristaux est constatée pour $T > T_{liq}$. Le modèle pertinent à appliquer est alors le modèle JMAK modifié :

$$\text{pour } T > T_{liq} \quad f(t) = f_0 [1 + c(kt)^n]^{-1/c}$$

où le paramètre c est appelé « facteur d'empiètement », les autres paramètres restant eux inchangés. A travers cet ajout de paramètre, ce modèle permet de mieux traduire le comportement des fractions cristallines dans le cas où le modèle JMAK classique ne s'applique pas bien. Dans le cas d'un régime dynamique tel que celui étudié au cours de cette thèse, ce facteur d'empiètement traduit la variation de la proportion cristalline et la répartition inégale des cristaux due à la sédimentation des cristaux. Ainsi, malgré la présence de cette dernière qui a tendance à complexifier la dissolution des cristaux, il reste possible d'établir un modèle mathématique de cinétique et d'identifier le mécanisme de dissolution via la valeur de l'exposant d'Avrami n . Concernant les autres paramètres, ils restent difficiles à interpréter.

D'autre part, l'analyse de la dissolution des cristaux au sein ce système montre un processus qui peut être décomposé en deux étapes :

- 1) au cours de la première étape, correspondant à l'intervalle de temps 0 – 5 min, la dissolution et la sédimentation des cristaux agissent en même temps, le régime est donc dynamique. Ceci se traduit par une dissolution très rapide puisqu'en moins de 5 min, 90 % des cristaux initialement présents se sont dissouts ;
- 2) au-delà de 5 min de traitement thermique, la majorité des cristaux s'étant accumulée à la base de la capsule, le régime est alors redevenu statique : c'est la seconde étape. Le modèle JMAK classique peut alors être appliqué aux fractions restantes. Les caractéristiques de la dissolution sont alors obtenues et montrent que la dissolution est ralentie puisqu'il faut alors entre 15 et 30 min pour dissoudre 90 % des cristaux restants. Ce ralentissement ne peut être expliqué simplement par la viscosité du

système et suggère donc que les constantes de dissolution dépendent d'autres paramètres tels que la composition du liquide, la taille et l'agencement des cristaux, l'écart à la température de liquidus, etc.

Il ressort ainsi de cette étude que dans le cas d'un système dynamique, l'application des modèles JMAK et les interprétations qui en découlent peuvent être délicates. Une caractérisation précise du système semble indispensable afin de bien comprendre les phénomènes en cours lors de la dissolution.

Perspectives

Plusieurs points qui n'ont pas pu être abordés dans le cadre de cette thèse mériteraient d'être investigués.

La modélisation dans le cas d'un régime dynamique est complexe. Dans le cas étudié au cours de cette thèse, le modèle JMAK modifié a pu être appliqué pour $T > T_{liq}$. Néanmoins, son application dans d'autres types de régime dynamique, pour des températures supérieures ou inférieures à T_{liq} mériterait d'être approfondie.

D'autre part, une meilleure connaissance du mécanisme de « fragmentation / attaque des cristaux » constaté pour $T > T_{liq}$ permettrait de mieux comprendre la dissolution, notamment vis-à-vis de la problématique de l'influence de la taille et de la morphologie des cristaux sur la dissolution. Au cours de ce travail, la question de l'influence de la taille des cristaux sur la dissolution a été soulevée concernant la dissolution de la phase $CaMoO_4$ dans le verre C. Si dans les milieux aqueux il est connu que plus le cristal est petit, plus sa dissolution ($\frac{df(t)}{dt}$) est rapide, ceci n'est pas démontré dans le cas des liquides silicatés. De manière similaire, l'influence de la morphologie du cristal sur sa dissolution n'a pas pu être investiguée bien que dans les milieux aqueux, ce paramètre influence la dissolution.

L'étude des constantes de dissolution dans les systèmes C et S montre que celles-ci sont liées à la viscosité du liquide environnant. Même si ce comportement était attendu étant donné le lien entre viscosité et diffusion, la relation entre viscosité et constantes de dissolution mériterait d'être précisée.

Enfin, avec l'étude en régime dynamique, il a été également montré que les constantes de dissolution sont probablement dépendantes de paramètres supplémentaires, en plus de la température et de la viscosité du verre.

Ainsi, il ressort de l'ensemble des études menées au cours de cette thèse que les paramètres identifiés impactant les constantes de dissolution qu'il conviendrait d'étudier sont :

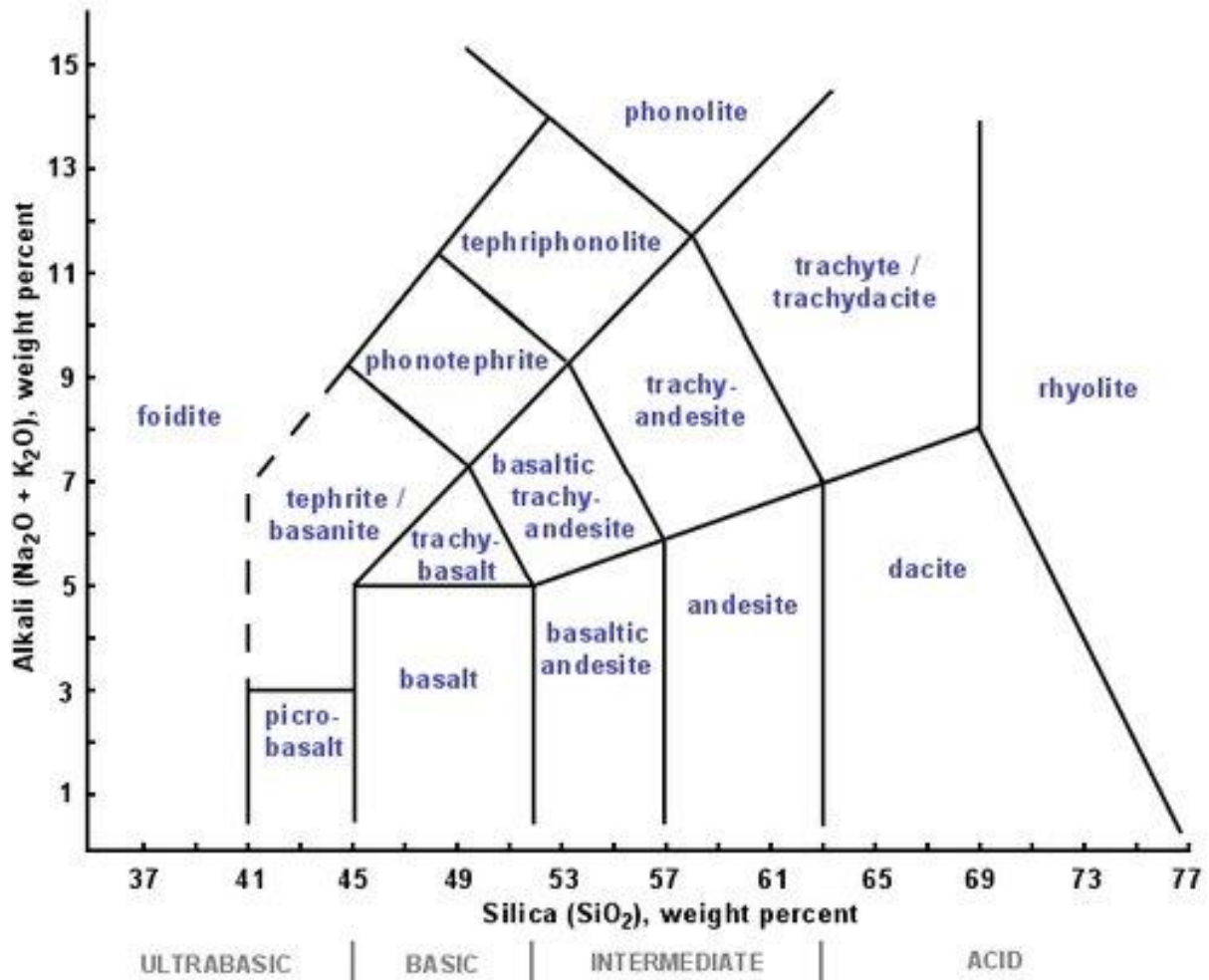
- la viscosité,
- la composition du liquide,
- la taille, la morphologie et l'agencement des cristaux,
- l'écart à la température de liquidus.

L'investigation de ces différentes perspectives permettrait de développer et d'implémenter les modèles JMAK et de mieux définir les limites de leur domaine d'application. Cela permettrait peut-être également d'investiguer l'aspect prédictif supposé de ces modèles.

Annexes

Annexe 1 : Classification des magmas en géologie selon la teneur en alcalins et en silice.

VOLCANIC ROCK TYPES



Annexe 2 : Compléments pour la caractérisation des systèmes étudiés

1. Protocole d'élaboration des verres en four St-Gobain

Les verres ont été synthétisés à partir des précurseurs suivants :

- des oxydes : SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO , MoO_3 , MnO_2 , Co_5O_7 , Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Te_2O_3 , SnO_2 , CdO ;
- des carbonates : Na_2CO_3 , LiCO_3 ;
- des nitrates : SrN_2O_6 , CsNO_3 , BaN_2O_6 ;
- de l'acide borique : H_2BO_3 ;
- du phosphate d'aluminium : AlPO_4 .

Les verres sont obtenus par le mélange de ses précurseurs chauffé dans un four à bascule St-Gobain. Cette méthodologie consiste introduire le mélange de poudres dans un creuset en Pt-Rh chauffé par effet joule à 1250°C . Un agitateur est introduit et la durée d'affinage est de l'ordre de 3 h afin d'homogénéiser le silicate fondu. A l'issue de l'élaboration, le verre fondu est coulé sur une plaque en acier afin de pouvoir le figer et d'éviter toute cristallisation lors du refroidissement. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ d'après Magnin (2009). Ce système permet de produire de grande quantité de verre, jusqu'à 800 g.

2. La fluorescence X

Le principe consiste à exciter les atomes dont est composée la matière à l'aide d'un faisceau d'électrons ou d'un tube à rayons X. Les atomes en se désexcitant vont émettre un rayonnement X caractéristique de l'atome. Ce rayonnement est ensuite analysé à l'aide par exemple de cristaux analyseur pour caractériser l'élément. Pour plus de détails sur la technique, le lecteur est renvoyé à la lecture de Despujols (2000).

Les analyses effectuées au cours de cette thèse sont des analyses semi-quantitatives sur des poudres de verre de granulométrie inférieure à $150\ \mu\text{m}$ par le laboratoire DEX/LAB rattaché à AREVA situé sur le centre CEA de Marcoule. L'appareil utilisé est un S4 pionnier de chez Brucker à l'aide de la technique dite de la perle fondue. Celle-ci consiste à mélanger la poudre de verre à un fondant (tétraborate de lithium ou métaborate de lithium), l'ensemble est fusionné à 1050°C dans un creuset Pt-Au en four à moufle. Après élaboration, la perle est obtenue par la coulée du mélange dans une coupelle en Pt-Au. Pour mesurer le bore et le lithium, la technique de fluorescence X n'étant pas suffisamment précise pour ces éléments, les techniques employées sont la spectrométrie d'émission ICP-AES et la spectrométrie d'absorption en Absorption atomique. Dans ce cas, les échantillons doivent être sous forme liquide, nécessitant une attaque préalable à l'acide.

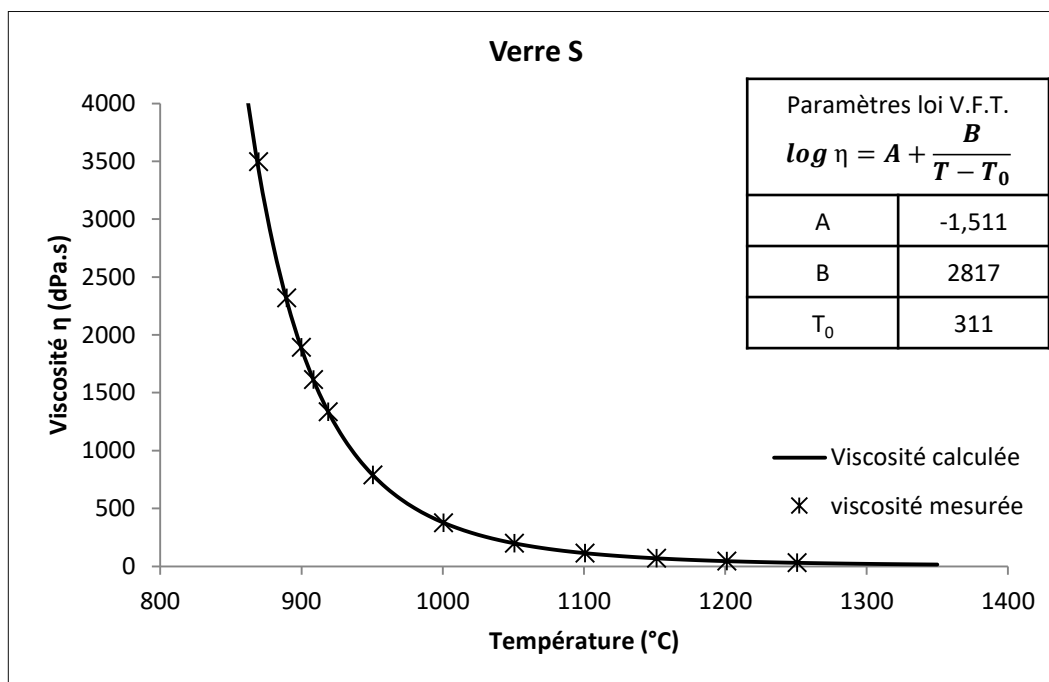
3. Broyage

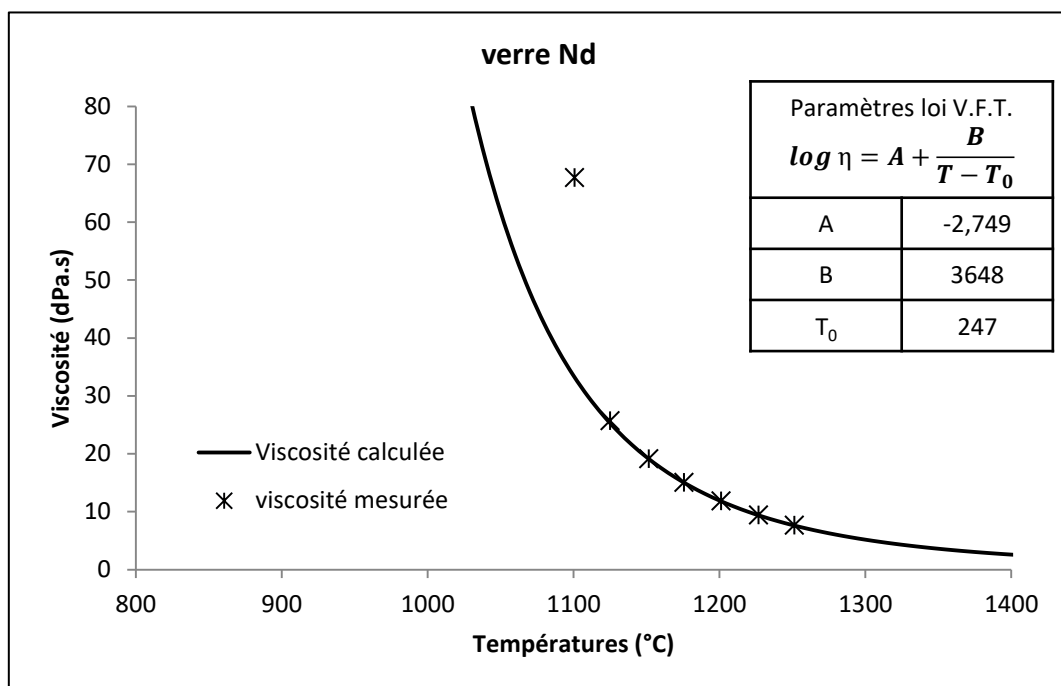
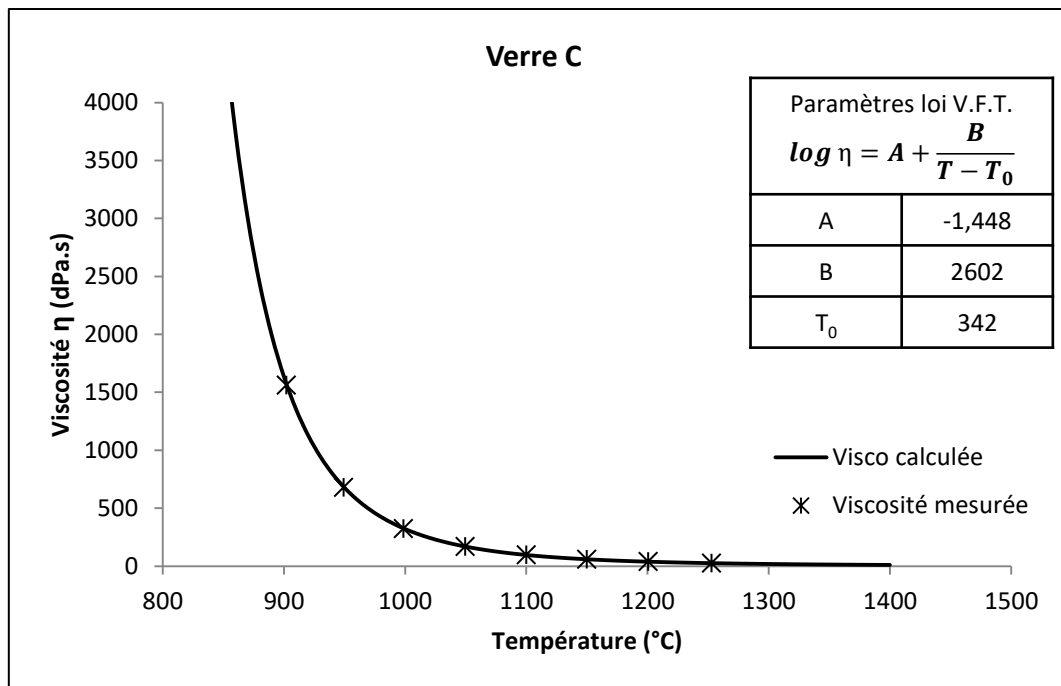
Le broyage des verres s'est effectué :

- pour les quantités supérieures à 20 g au broyeur planétaire Pulverisette 5 de marque Fritsch avec des pots et billes en carbure de tungstène à 300 tours/min pendant 5 min.
- pour les quantités inférieures à 20 g au vibro-broyeur MM400 de marque Retsch avec des pots et billes en carbure de tungstène à une fréquence de 30 Hz pendant 2 à 3 min.

Dans cette étude, aucune attention ne s'est portée à la granularité des poudres.

4. Viscosité mesurée des verres étudiés





5. Principe du MEB

Le Microscope Electronique à Balayage ou MEB se base sur l'interaction électrons-matière (Ruste, 2013). Un faisceau focalisé d'électrons appelés électrons primaires et d'une énergie de l'ordre de 15 keV est envoyé sur l'échantillon à analyser. La rencontre de ces électrons avec l'échantillon va produire l'émission de différents faisceaux :

- les électrons primaires peuvent céder une partie de leur énergie à un électron peu lié (principalement les électrons de valence), et alors le faire éjecter de l'atome. Les électrons ainsi éjectés et de faible énergie (< 50 eV) se nomment électrons

secondaires. Du fait que ces interactions ont lieu en surface (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres de profondeur), ces électrons vont donner une information sur la topographie de l'échantillon ;

- une partie de ces électrons primaire, du fait des interactions avec le noyau de l'atome constituant l'échantillon, va être déviée de manière quasi-élastique et sans (ou presque) perte d'énergie. Les électrons ainsi déviés et qui parviennent à ressortir de l'échantillon se nomment électrons rétrodiffusés. Leur rétrodiffusion est dépendante du numéro atomique moyen de l'objet analysé. De ce fait, ces électrons donnent une information sur la chimie de l'échantillon, les images associées sont en nuances de gris où les atomes les plus lourds apparaissent les plus clairs. Par ailleurs, ces électrons ont un pouvoir de pénétration bien plus élevé (jusqu'à 2 à 3 μm).
- du fait de ces interactions, l'atome peut être ionisé. La désexcitation des électrons de cet atome va s'accompagner de l'émission de rayons X possédant une certaine énergie caractéristique de l'atome ionisé. A l'aide d'un détecteur EDX qui analyse la dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), il est alors possible de détecter et de caractériser ce rayonnement et par là de connaître les éléments chimiques constituant l'échantillon voire de les quantifier (nécessitant dans ce cas l'utilisation de témoins). Cependant, les éléments les plus légers (jusqu'au bore inclus) ne peuvent être détectés tandis que les éléments du carbone jusqu'au néon inclus sont détectables mais difficilement quantifiables avec cette méthode.

Références

- Despujols, J. (2000). Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO(ref. article : p2695).
- Magnin, M. (2009). Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, 1 vol. (214 p.) pp.
- Ruste, J. (2013). Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur.

Annexe 3 : Protocole pour l'étude de la cristallisation dans le verre Nd

Les traitements thermiques ont été effectués à partir de poudre du verre Nd dans des creusets Pt-Au ayant une contenance de 1 g. Aucune attention n'a été portée à la granulométrie de la poudre de verre. Le système a été introduit à chaud à la température d'étude dans un four tubulaire (précision de l'ordre de $\pm 10^\circ\text{C}$) puis sorti à chaud et refroidi à l'air libre. Une partie du verre obtenu a été mise en résine puis polie afin d'observer l'échantillon au MEB. L'appareil utilisé est un MEB Philipps XL30 équipé d'un filament tungstène et soumis à une tension d'accélération de 15 keV.

Afin de caractériser la fraction cristalline d'apatite, le logiciel libre d'analyse d'images *Fiji* est utilisé. Les analyses se sont portées sur des images BSE acquises au MEB au même grandissement suivant la même procédure que Delattre (2014); Nicoleau (2016).

Références

- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Nicoleau, E. (2016). Influence des phases cristallines dans les verres sur la durabilité chimique, Université de Montpellier.

Annexe 4 : Impact de la composition du verre initial sur la T_{liq} des apatites.

La détermination de la T_{liq} du cristal étudié dans le système considéré est une première étape de l'étude des cinétiques de dissolution de ce cristal. En effet, dans le cas où $T \ll T_{liq}$ il n'y aura pas de dissolution alors que dans le cas où $T \gg T_{liq}$, la dissolution des cristaux sera quasi-instantanée. L'étude sur la détermination expérimentale des T_{liq} des apatites dans chacun des verres étudiés montre des fortes variations en fonction du système étudié (chapitre 2 § IV.3). La question est donc de modéliser les variations de T_{liq} de manière empirique.

1. Variation de T_{liq} des apatites dans les verres étudiés

La température de liquidus est définie pour un cristal donné dans une composition de liquide donné et correspond à la température maximale à laquelle le dernier cristal est à l'équilibre avec le liquide. Les deux paramètres qui semblent avoir un impact sur T_{liq} correspondent donc à la composition de l'apatite et la composition du verre. Ainsi le déplacement de T_{liq} des apatites peut être traité selon ces deux approches. Dans le cas présent, les cristaux sont formés à partir d'un liquide et leur composition est directement reliée à la composition du liquide. Il est en effet montré par exemple que plus le liquide est riche en Nd, plus la composition de l'apatite est riche en Nd (Bardez, 2004; Quintas, 2007). De plus, vis-à-vis de la problématique industrielle de cette thèse, l'étude du déplacement de T_{liq} en fonction de la composition du liquide présente un intérêt particulier dans une optique de développement de nouvelles matrices de conditionnement aux compositions toujours plus variées. Nous avons ainsi fait le choix pour la suite de nous concentrer sur la modélisation de la T_{liq} des apatites en fonction de la composition initiale du verre. A notre connaissance, cette question n'a jamais été traitée jusqu'à présent dans la littérature.

La température de liquidus des apatites dans d'autres compositions verrières est déterminée expérimentalement. Les compositions théoriques de ces verres, présentées dans le Tableau 1, ont la particularité d'avoir des teneurs en TR_2O_3 variables (10, 16, 24 et 32 % mass.). Les verres 16TR, 24TR et 32 TR ne contiennent que du néodyme tandis que le verre 10TR est un verre contenant 4 terres rares (Nd, La, Ce et Pr). La T_{liq} des apatites dans chacun de ces verres a été déterminée par les méthodes de criblage et de la température uniforme présentées en paragraphes IV.2.1 et IV.2.2 du chapitre 2. Dans ce tableau, les compositions et la T_{liq} des apatites des verres S, C et Nd sont également rappelées.

Hormis le verre Nd, tous ces verres sont des verres peralcalins ayant des compositions globalement dans le même domaine. Pour cette raison, nous proposons d'établir un modèle statistique à partir de ces 6 verres (10TR, 16TR, 24TR, 32TR, S et C). Nous verrons ensuite si le modèle obtenu s'applique correctement au verre Nd. Ainsi, un total de 6 mesures de T_{liq} pour 6 compositions borosilicatées est considéré.

Oxydes	Verre 10TR	Verre 16TR	Verre 24TR	Verre 32TR	Verre S	Verre C	Verre Nd
SiO ₂	49,05	44,76	40,50	36,23	49,18	45,57	36,9
B ₂ O ₃	15,13	14,09	12,75	11,41	15,48	13,70	13,8
Na ₂ O	15,42	9,65	8,73	7,81	10,6	9,36	12,3
Al ₂ O ₃	5,47	4,95	4,48	4,01	5,44	4,25	-
CaO	4,94	3,93	3,56	3,18	4,32	3,91	4,9
Nd ₂ O ₃	5,70	16,00	24,00	32,00	7,71	3,51	32,1
La ₂ O ₃	2,03	-	-	-	-	0,62	-
Ce ₂ O ₃	1,25	-	-	-	-	1,23	-
Pr ₂ O ₃	1,02	-	-	-	-	0,67	-
Sm ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,42	-
Eu ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,08	-
Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,15	-
ZrO ₂	-	2,27	2,05	1,83	2,49	2,79	-
ZnO	-	2,42	2,19	1,96	2,66	2,39	-
Li ₂ O	-	1,92	1,74	1,55	2,11	2,00	-
Autres oxydes	-	-	-	-	-	9,76	-
$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	10,00	16,00	24,00	32,00	7,71	6,68	32,1
T _{liq} (°C)	925 (±5)	1050 (±13)	1175 (±13)	1272 (±13)	905 (±5)	865 (±5)	1180 (±5)

Tableau 1 : Compositions théoriques (% mass.) des verres pour l'étude de la modélisation de T_{liq} et valeurs des T_{liq} expérimentales des apatites dans chacun de ces verres. Les trois verres principaux étudiés au cours de cette thèse sont également rappelés.

2. Le modèle statistique considéré : le modèle de régression linéaire

a. Présentation du modèle

La modélisation des T_{liq} des cristaux (essentiellement des spinelles et zircons) dans une variété de composition de borosilicates d'intérêt nucléaire est étudiée dans la littérature (Brown and Jantzen, 2001; Hrma et al., 2011; Hrma et al., 1998; Rao et al., 1997; Vienna et al., 2001). Les modèles utilisés sont des modèles statistiques et donc empiriques. Ces modèles ont pour but de rendre compte de manière suffisamment générale d'un phénomène donné. Le modèle le plus récurrent pour la prédiction des T_{liq} est le modèle de régression linéaire simple ou multiple. Le modèle de régression linéaire simple utilisé ici s'écrit :

$$Y = \sum_{j=1}^p (\beta_j * X^j) + \varepsilon \quad (1)$$

Où :

- Y est la donnée de sortie et correspond donc à la variable aléatoire observée que l'on cherche à expliciter/prédire appelée variable à expliquer ou variable réponse ;
- X^j sont les données d'entrée et correspondent à des variables non aléatoires observées appelées variables explicatives ou prédictives ;

- Les paramètres β_j sont les paramètres d'ajustement du modèle, non connus et qui sont à estimer ;
- ε est le terme d'erreur du modèle.

Les paramètres d'ajustement sont estimés à partir de n observations réelles. Le nombre n doit être strictement supérieur au nombre de paramètres d'ajustement p du modèle ($p + 1 < n$).

Pour la modélisation de la température de liquidus T_{liq} des apatites en fonction de fractions massiques des composants (en oxydes généralement) du liquide c^j , le modèle général ci-dessus s'écrit :

$$T_{liq} = \beta_0 + \sum_{j=1}^p (\beta_j * c^j) + \varepsilon \quad (2)$$

où β_0 est un terme appelé intercept. Les paramètres d'ajustement dans l'expression ci-avant permettent d'accéder à l'effet principal de chaque composant du liquide sur la T_{liq} (Rao et al., 1997). Ainsi, plus le paramètre β_j est important, plus le composant c^j a un fort impact sur la T_{liq} et inversement.

D'autre part, l'application de ce modèle nécessite les hypothèses suivantes :

- Les paramètres d'ajustement β_j sont supposés constants ;
- Les variables explicatives ne doivent pas être liées entre elles (pas de colinéarité), ce qui se traduit dans le cas présent par $\sum c^j \neq 1, \forall i$;
- Les erreurs sont indépendantes et identiquement distribuées, ceci s'écrit mathématiquement : $E[\varepsilon] = 0, \forall i$ et $Var(\varepsilon) = \sigma^2, \forall i$, où σ correspond à l'écart-type des erreurs.

b. Estimation du modèle

Afin de déterminer les valeurs des paramètres d'ajustement, la méthode des moindres carrées est utilisée. Elle consiste à minimiser la somme des écarts au carré entre la donnée mesurée y_i et celle ajustée $\hat{y}_i$:

$$\hat{\beta} = \underset{\beta}{\operatorname{argmin}} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

Les critères utilisés pour juger de l'ajustement du modèle sont le coefficient de détermination R^2 et l'écart-type s définis comme suit :

- $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$ avec $\bar{y}$ la moyenne des données mesurées. Plus le R^2 est proche de 1, plus le modèle permet de bien ajuster les données ;
- $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p-1}}$, plus la valeur de s est petite, meilleure est la qualité de l'ajustement.

De manière pratique, la valeur de s doit se situer dans la même gamme de valeurs que l'incertitude des mesures expérimentales.

Une des propriétés du modèle de régression linéaire est que les résidus ($y_i - \hat{y}_i$) et les données ajustées sont des variables aléatoires indépendantes. De ce fait, la représentation des résidus en fonction des valeurs ajustées doit présenter une distribution aléatoire, autrement dit les points ne doivent pas suivre une tendance connue (linéaire, exponentielle, etc). Dans le cas contraire, cela peut signifier que toutes les variables explicatives ne sont pas indépendantes les unes des autres et donc que le modèle n'est pas le bon.

Ces différents critères sont utilisés pour juger de l'ajustement du modèle statistique proposé.

3. Application du modèle

a. Quels sont les oxydes pilotant au 1^{er} ordre la T_{liq} des apatites dans les systèmes étudiés ?

Pour élaborer un modèle statistique robuste, les auteurs travaillent généralement avec des jeux de données de plusieurs dizaines voire centaines de mesures de T_{liq} (Hrma et al., 2011; Hrma et al., 1998; Rao et al., 1997; Vienna et al., 2001). Or, nous ne disposons que de 6 mesures expérimentales de T_{liq} . De ce fait, ce travail ne prétend pas présenter un modèle applicable quelle que soit la composition du verre, mais le but est de proposer un premier modèle et d'ouvrir des perspectives d'étude pour modéliser T_{liq} des apatites dans les verres nucléaires.

Ainsi, le faible nombre de données amène à effectuer un premier travail afin de déterminer les principaux composants du verre susceptibles d'influencer la T_{liq} des apatites au 1^{er} ordre. En effet, comme dans le cas considéré $n = 6$, l'application du modèle statistique de régression linéaire ne peut contenir au maximum que $n - 1 = 5$ composants. En comptant la composante β_0 , cela laisse donc 4 composants possibles à prendre dans les fractions massiques des verres.

L'analyse de la littérature portant sur la modélisation des T_{liq} des spinelles et zircons dans les verres borosilicatés d'intérêt nucléaire (Hrma et al., 2011; Hrma et al., 1998; Rao et al., 1997; Vienna et al., 2001) montre que :

- l'augmentation, dans le liquide silicaté, des teneurs en éléments incorporés dans les cristaux tend à augmenter T_{liq} . Ainsi, la teneur en ZrO_2 dans le liquide silicaté augmente la T_{liq} des zircons, et les teneurs en Cr_2O_3 , NiO et Fe_2O_3 augmentent la T_{liq} des spinelles. D'autre part, pour cette dernière phase, l'impact de Fe_2O_3 est bien plus modéré que pour Cr_2O_3 et NiO . Ainsi, selon l'élément incorporé au sein d'une même phase, l'impact sur T_{liq} n'est pas le même.

Dans cette étude, CaO, SiO₂ et TR₂O₃ (regroupant toutes les terres rares) sont donc des composants à considérer au 1^{er} ordre dans le modèle.

- Plusieurs éléments n'intervenant pas dans la composition des cristaux mais présents dans le verre montrent également un impact sur la T_{liq} . Ainsi il est systématiquement reporté que Al₂O₃ et MgO augmentent la T_{liq} des spinelles et des zircons, alors que Na₂O et Li₂O la diminuent.

Dans les verres étudiés lors de ce travail, MgO n'est pas présent. Concernant les alcalins et l'alumine, leurs variations sont jugées trop faibles d'une composition à l'autre pour avoir un impact au 1^{er} ordre sur la T_{liq} dans le domaine de compositions considéré. Ils ne sont donc pas pris en compte dans cette première approche.

Ainsi, les éléments qui sont considérés en première approche pour construire le modèle sont les éléments constitutifs des cristaux, à savoir TR₂O₃, CaO et SiO₂ où TR₂O₃ représente la somme de toutes les terres rares. Au total, en comptant l'intercept, ceci fait 4 composants, le modèle statistique peut donc être appliqué.

b. Détermination des paramètres du modèle

Le 1^{er} modèle testé correspond au cas où les 4 composants déterminés au paragraphe précédent sont considérés. Les résultats de l'ajustement du modèle aux données expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés sont présentés sur la Figure 1 et dans le Tableau 2. Ainsi, le modèle permet de très bien ajuster les valeurs de T_{liq} expérimentales avec un R² égal à 0,993. De plus, la représentation des résidus en fonction des T_{liq} ajustée ne montre aucune tendance, confirmant le bon ajustement du modèle. Cependant, le facteur s est quant à lui élevé par rapport à ce qui est attendu (5 à 15°C). D'autre part, les valeurs des paramètres d'ajustement montrent que le composant CaO n'intervient pas dans le modèle et peut donc être retiré.

β_0	760
β_{TR2O3}	1592
β_{SiO2}	46
β_{CaO}	0
R ²	0,993
s (°C) :	
avec CaO	21,2
sans CaO	17,3

Tableau 2 : Résultats de l'application du modèle

Le 2nd modèle testé ne considère donc que les composants SiO₂ et TR₂O₃ en plus de l'intercept. La représentation des valeurs obtenues par le modèle et mesurée ainsi que l'évolution des résidus en fonction de T_{liq} ajustée sont identiques à ce qui est présenté en Figure 1. La seule différence réside dans la valeur du facteur s (Tableau 2, valeur sans CaO). Celui-ci est de 17,3°C contre 21,3°C pour le modèle précédent. En effet, la considération de 3

composants au lieu de 6 impacte directement la valeur de s (cf § 2.b). D'autre part, cette nouvelle valeur est proche de l'incertitude de mesure et confirme donc la justesse de ce dernier modèle.

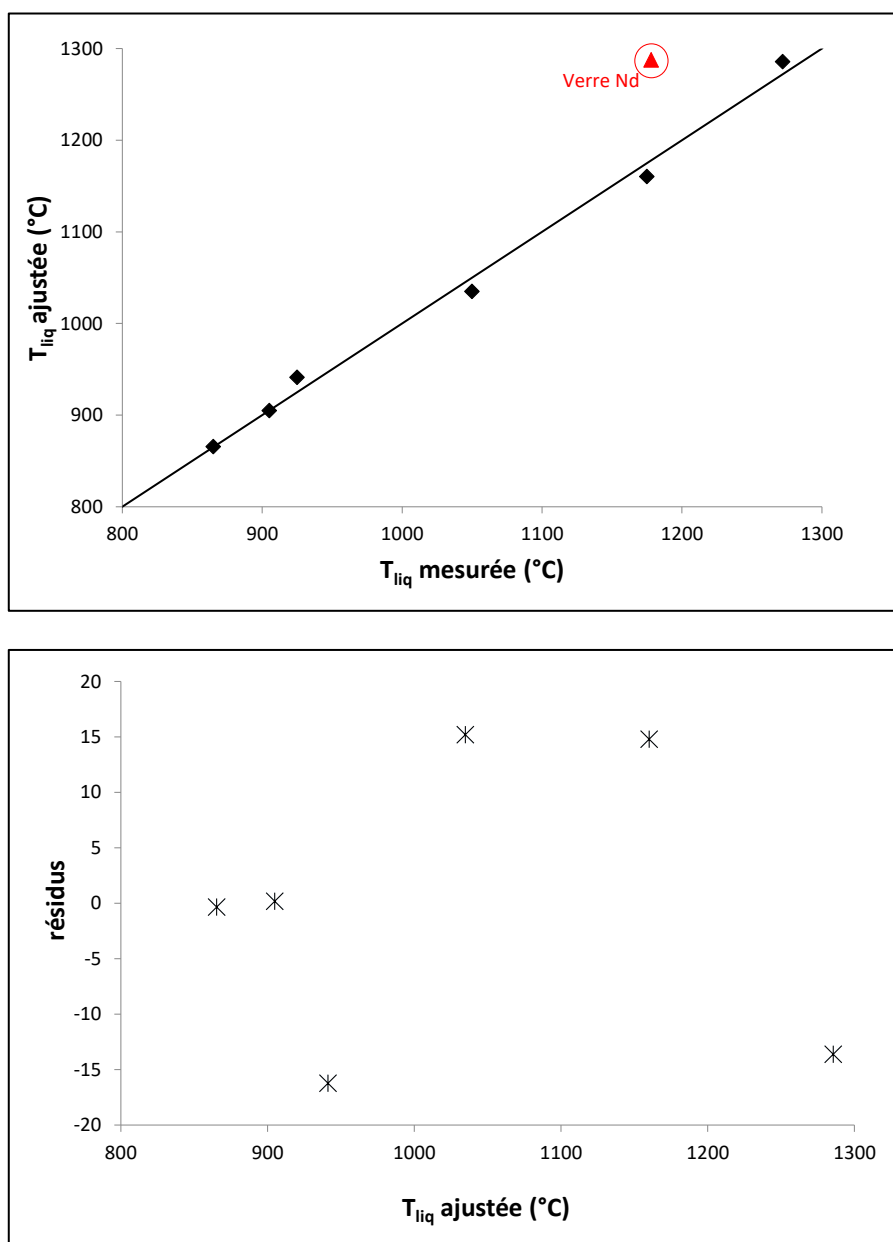


Figure 1 : En haut, représentation des valeurs des T_{liq} des apatites dans les compositions de verre étudiées obtenues par le 1^{er} modèle et mesurées ; en bas, représentation des résidus en fonction des valeurs des T_{liq} ajustées.

Ainsi, pour le domaine de compositions considéré, le modèle statistique estime bien la T_{liq} des apatites dans chaque composition. Néanmoins dans le cas du verre Nd, la T_{liq} de l'apatite n'est pas correctement prédite (Figure 1). D'après le Tableau 1 et la littérature (Bardez, 2004; Hrma et al., 2011; Hrma et al., 1998; Rao et al., 1997; Vienna et al., 2001), une explication possible à cette mauvaise prédiction est un rôle potentiel de l'alumine sur la T_{liq} qui n'a pas été pris en compte. Ceci montre donc que pour un autre domaine de composition, le modèle considéré n'est plus forcément pertinent et des composants supplémentaires doivent être considérés.

4. Conclusions et perspectives de cette étude

Un premier modèle statistique pour estimer la température de liquidus des apatites dans des liquides alumino-borosilicatés d'intérêt pour le nucléaire a été déterminé à partir de mesures expérimentales des T_{liq} dans différentes compositions à l'aide de la méthode des moindres carrés. Ce modèle de type régression linéaire simple considère que la T_{liq} des apatites peut être prédite (notée alors $\widehat{T_{liq}}$) à l'aide des fractions massiques SiO_2 et TR_2O_3 (somme de toutes les terres rares confondues) notées respectivement c_{SiO_2} et $c_{TR_2O_3}$ dans le verre comme suit :

$$\widehat{T_{liq}} = 760 + 46 * c_{SiO_2} + 1592 * c_{TR_2O_3}$$

Les coefficients associés à chacun de ces deux composants montrent qu'une augmentation en TR_2O_3 conduit à une forte augmentation de T_{liq} alors que la silice semble avoir un faible impact sur la T_{liq} avec un coefficient proche de 0. Ce modèle prédit bien les valeurs de T_{liq} avec des valeurs de R^2 de 0,993 et un écart-type de l'erreur $s = 17,3^\circ C$. Cependant il convient d'être prudent concernant l'application de ce modèle. D'une part, ce modèle ne peut être appliqué à n'importe quel domaine de compositions. Il est montré que lorsque la composition s'éloigne du domaine considéré pour la définition du modèle (cas du verre Nd), celui-ci ne prédit pas correctement la T_{liq} . D'autre part, les modèles statistiques sont développés à partir de plusieurs dizaines voire centaines de mesures alors que ce modèle n'a considéré que 6 mesures.

Une première perspective d'étude consiste donc à acquérir des nouvelles valeurs de T_{liq} des apatites dans d'autres compositions borosilicatées. D'autre part, étant donné que le principal composant augmentant la T_{liq} est la terre rare et qu'il a été montré que la tendance à la cristallisation n'est pas la même selon la terre rare incorporée (Quintas, 2007), il serait intéressant de savoir si la nature de la terre rare incorporée a un effet sur la T_{liq} de l'apatite. Ceci n'a pas pu être réalisé au cours de cette étude étant donné que seules deux compositions de verres présentent un mélange de terres rares (verre C et verre 10TR). C'est pourquoi, il est envisagé dans un premier temps d'étudier des verres avec une seule terre rare (Pr_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , etc...). Des mesures de la T_{liq} des apatite cristallisant dans trois verres où la teneur en TR est fixée à 20 % mass., avec TR=La, Nd et Gd sont d'ailleurs programmées au sein du LDMC. Par la suite, des verres présentant différents mélanges de terres rares pourront être étudiés.

Une seconde perspective à moyen terme consiste à effectuer une analyse statistique et à mettre en place un plan d'expérience afin de déterminer l'influence des différents éléments du verre sur T_{liq} des apatites. Enfin, une troisième perspective à long terme consisterait à élargir à la fois le modèle à d'autres domaines de composition ainsi que la méthodologie à d'autres phases cristallines.

Références

- Bardez, I. (2004). Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Brown, K.G., Jantzen, C.M. (2001). Relating liquidus temperature to composition for Defense Waste Processing Facility (DWPF) process control, Westinghouse Savannah River Company.
- Hrma, P., Vienna, J., Crum, J., Piepel, G., Mika, M. (2011). Liquidus Temperature of High-Level Waste Borosilicate Glasses With Spinel Primary Phase. MRS Proceedings, 608.
- Hrma, P.R., Vienna, J.D., Mika, M., Crum, J.V., Piepel, G.F. (1998). Liquidus Temperature Data for DWPF Glass. PNNL-11790; TRN: US0400322 United States 10.2172/15001463 TRN: US0400322 PNNL English, ; Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (US).
- Quintas, A. (2007). Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Rao, Q., Piepel, G.F., Hrma, P., Crum, J.V. (1997). Liquidus temperatures of HLW glasses with zirconium-containing primary crystalline phases. Journal of Non-Crystalline Solids, 220(1): 17-29.
- Vienna, J.D., Hrma, P., Crum, J.V., Mika, M. (2001). Liquidus temperature–composition model for multi-component glasses in the Fe, Cr, Ni, and Mn spinel primary phase field. Journal of Non-Crystalline Solids, 292(1–3): 1-24.

Annexe 5 : Compléments sur le traitement des données issues de la microtomographie X synchrotron

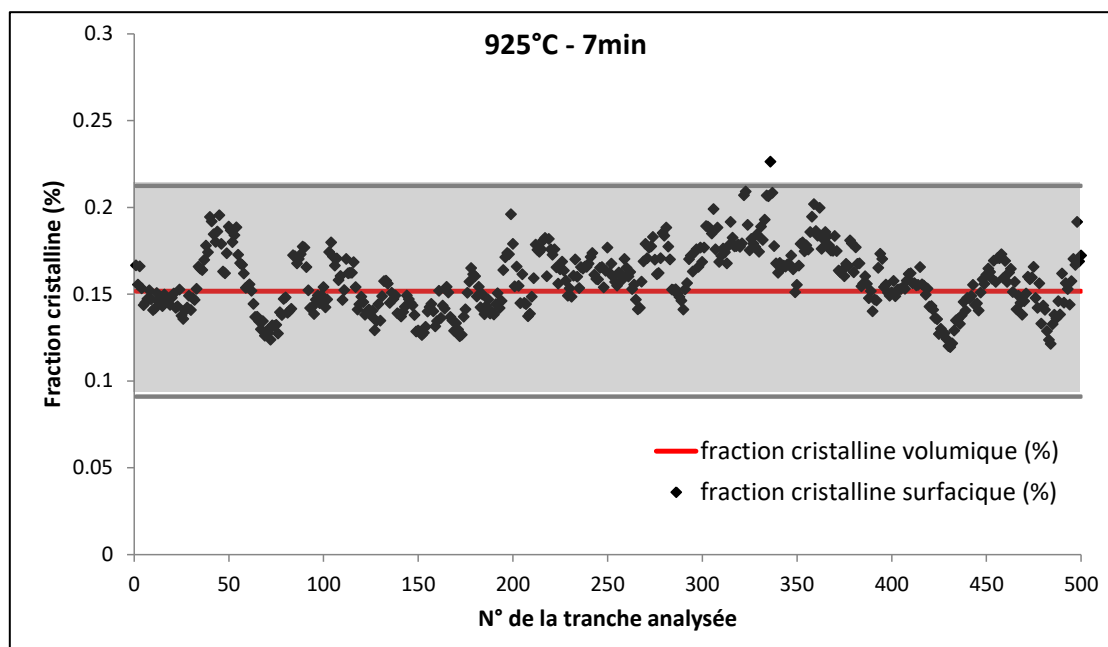
1. Protocole afin de calculer les fractions cristallines volumiques et surfaciques

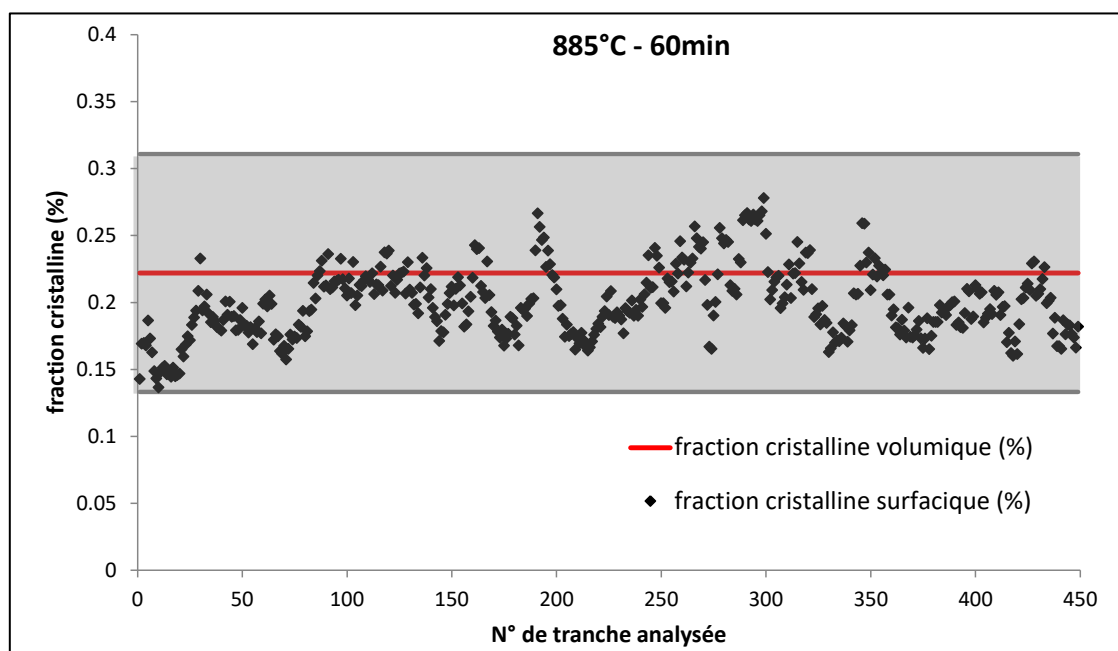
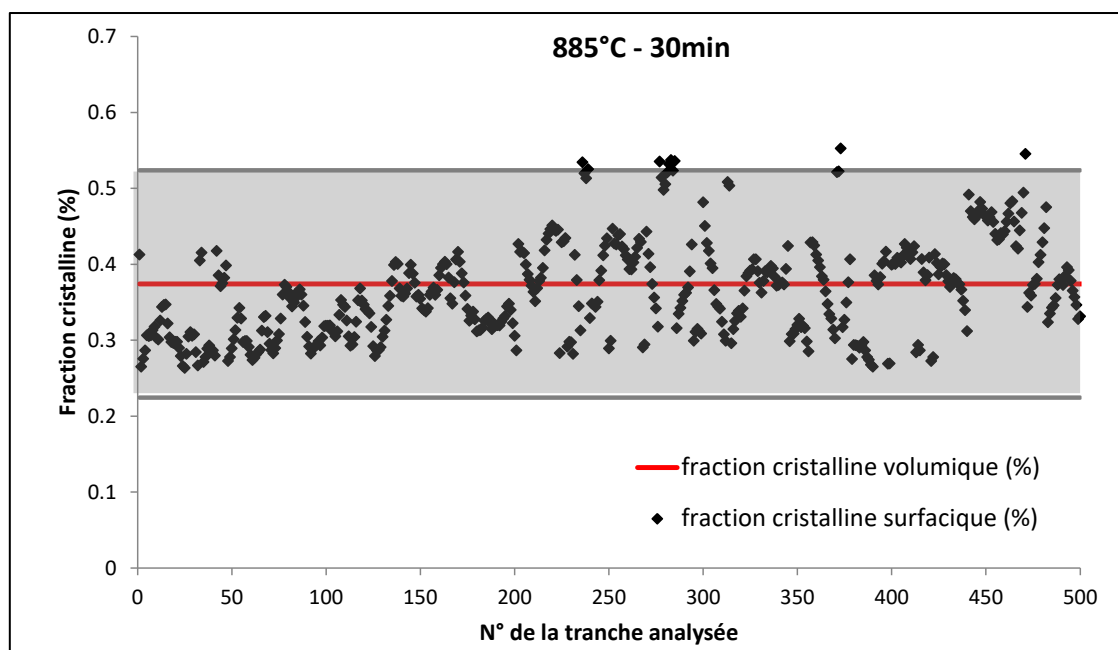
Les différentes images obtenues par microtomographie X sont ouvertes dans *Fiji* à l'aide d'un stack, ceci permet notamment de travailler de manière automatique sur l'ensemble des images pour préparer à l'analyse des particules. Afin d'augmenter les différences de contraste entre le verre et les cristaux, chaque image est multipliée par elle-même en 32 bit à l'aide de la commande « Image calculator ». Chaque image est ensuite redimensionnée en 16 bit afin de permettre un temps de calcul moins long qu'en 32 bit tout en gardant une plus large gamme de gris pour travailler qu'en 8 bit. L'histogramme des gris est ensuite ajusté à l'aide commande « Enhance Contrast Normalized 0,1 % » et l'image est finalement redimensionnée en 8 bit pour permettre l'application de la commande :

- « 3D Objects Counter » dans le cas de l'estimation de la fraction volumique,
- « Analyze particle » dans le cas de l'estimation de la fraction surfacique.

Ces commandes sont appliquées afin d'extraire dans un premier temps uniquement les cristaux et dans un second temps tout le verre (cristaux inclus mais bulles et vide exclus). Il est ainsi possible de simplement obtenir la proportion de cristaux par rapport au volume total de verre.

2. Fractions cristallines volumiques et surfaciques





Annexe 6 : Compléments sur l'acquisition et le traitement des données par MEB couplé à l'analyse d'images

1. Procédure d'optimisation de l'acquisition des mosaïques d'images au MEB

Les conditions d'acquisition des mosaïques d'images MEB définies par Delattre (2014) dans le cadre de sa problématique sont regroupées dans le Tableau 1 ci-dessous.

	Delattre (2014)
Grandissement	x2000
Dimensions de l'image (pixel*pixel)	600*450
Résolution (pixel/ μm)	0,247
Recouvrement entre les images (%)	5
Durée de balayage par pixel (μs)	16
Durée d'acquisition d'une image (s)	13
Nombre d'images acquises en moyenne par mosaïque	200
Temps moyen d'acquisition d'une mosaïque (min)	>60

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres d'acquisition des mosaïques d'images MEB selon le protocole de Delattre (2014).

Avec ce protocole, l'acquisition de 200 images dure minimum 44 minutes en ne considérant que le temps d'acquisition des images. Or il faut également compter le temps de déplacement de la platine sur laquelle l'échantillon repose. Ce temps, non estimé par le logiciel, n'est pas constant. Ceci conduit au final à des durées supérieures à 60 min pour l'acquisition de 200 images. De plus, plus le nombre de déplacements est important, plus le risque que la platine perde sa position est grand, entraînant un arrêt immédiat du raboutage d'images. Cet arrêt survient de manière aléatoire, après l'acquisition de 20 comme de 150 images. Le travail consiste donc à optimiser les conditions d'acquisition des images au MEB afin de gagner en temps d'acquisition, de limiter au maximum les déplacements (et donc limiter les risques d'arrêt du raboutage), tout en conservant voire augmentant la résolution des images.

Ainsi, les dimensions en pixels carrés de l'image sont augmentées au maximum soit 3072*2304. Elles permettent de se mettre à un grandissement de seulement x400 (contre x2000 initialement) afin de garder la même résolution. A cette résolution, pour analyser la même surface qu'occupaient les 200 images, il ne faut plus que 9 images, limitant le nombre de déplacements à 8 contre 199. Malgré le temps d'acquisition d'une image qui est lui bien plus long (1 min 57 s contre 13 s avec l'ancienne méthode), la durée d'acquisition totale des images est optimisée : 18 min environ contre 44 min. Le passage du temps de balayage par pixel à 8 μs (contre 16 μs initialement) permet de diminuer par deux le temps d'acquisition de l'image mais dégrade légèrement la qualité de l'image. Afin de pallier ceci, le passage à un grandissement à x700 voire x1000 augmente la résolution. Celle-ci est bénéfique en tout point vis-à-vis de notre problématique puisqu'on s'attend à avoir des cristaux de plus en plus petits au cours de la dissolution. D'autre part, il est choisi d'augmenter le recouvrement d'image à

10 % afin que les algorithmes de reconstruction de la mosaïque soient plus stables (Preibisch, 2017).

2. Protocole détaillé pour la création du masque lors de la procédure de traitement des mosaïques d'images MEB

La mosaïque d'images est multipliée par elle-même avec une image résultante codée en 32 bit à l'aide de la commande « Image calculator ». Cette étape permet d'accentuer les faibles différences de contraste au sein de l'image. Le fait d'avoir une image finale en 32 bit permet d'avoir une gamme de nuances de gris très large par rapport au 8 bit. Dans une seconde étape, cette mosaïque en 32 bit est redimensionnée en 16 bit afin de permettre un temps de calcul moins long qu'en 32 bit tout en travaillant avec une plus large gamme de gris qu'en 8 bit. L'histogramme des gris est ensuite ajusté avec l'application de la commande « Enhance Contrast Normalized 0,3 % ». La mosaïque est finalement redimensionnée en 8 bit afin d'effectuer le seuillage des bulles et autres impuretés. A l'issue de celui-ci, seul le contour des bulles et des autres impuretés apparaît en noir. Afin de les combler en noir, la commande « Fill holes » dans l'onglet « Binary » est utilisée. A l'issue de cette opération, les bulles ne sont souvent pas toutes comblées car pour certaines, le contour n'est pas complètement fermé. Afin de remédier à cela, des opérations de dilatation – érosion sont effectuées. Une dernière opération « Fill holes » est appliquée. Enfin si tout n'est pas encore comblé, il est parfois nécessaire de compléter manuellement.

Références

- Delattre, O. (2014). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Université d'Orléans.
- Preibisch, S., ImageJ Stitching. https://imagej.net/Image_Stitching, consulté le 4 mai 2017

Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus – contexte des verres nucléaire

En France, les déchets de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) issus du retraitement du combustible nucléaire usé sont confinés à l'échelle atomique dans un verre borosilicaté appelé le verre R7T7. Lors de son élaboration à haute température, des cristaux incorporant les radionucléides se forment de manière transitoire sous différentes conditions dans le liquide avant d'être dissouts. Jusqu'à présent, de nombreuses études se sont portées sur la cristallisation de ces phases mais leur dissolution n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. L'objectif de cette thèse est de décrire les cinétiques et les mécanismes de la dissolution des cristaux dans le liquide borosilicaté.

Dans ce but, la dissolution de silicates de terres rares de structure apatite, type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, est étudiée en conditions isothermes dans trois compositions borosilicatées différentes en système fermé. Afin de suivre l'évolution des fractions cristallines au cours du temps, une méthodologie basée sur l'acquisition de mosaïques d'images MEB associée à du traitement d'images a été optimisée. En compléments, des profils chimiques aux interfaces cristaux/verre sont également réalisés par microsonde électronique.

Le modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), habituellement employé pour décrire la cristallisation dans les verres, est appliqué avec succès aux fractions cristallines mesurées au cours de la dissolution. L'application de ce modèle pour différentes températures de traitement thermique valide son efficacité à décrire les cinétiques de dissolution des silicates de terres rares dans des systèmes borosilicatés en régime statique. Son application est également étendue à des systèmes plus complexes présentant simultanément plusieurs phases cristallines de nature autre que les silicates de terres rares. De plus, ce modèle permet d'accéder au mécanisme contrôlant la dissolution des cristaux dans les liquides borosilicatés, (dans les systèmes étudiés, la diffusion), à l'énergie d'activation de leur dissolution ainsi qu'aux constantes de dissolution et aux durées caractéristiques de la dissolution pour chaque température.

Mots-clés : dissolution, diffusion, cinétique, JMAK modèle, liquide borosilicaté, silicate de terres rares

Dissolution kinetics of crystals in silicate melts – context of nuclear glasses

In France, High-Level radioactive Wastes (HLW) coming from nuclear spent fuel treatment are confined at the atomic scale in an homogeneous sodium-borosilicate glass called the R7T7 glass. At different stages of the melting process performed at high temperature, crystallized phases which incorporate the radionuclides are temporarily formed before their dissolution. The formation conditions of these crystals have already been studied but, to date, few studies on their dissolution in nuclear glass melt have been performed. The objective of this thesis is the description of the kinetics and mechanisms of the crystals dissolution in the borosilicate melt.

This study focuses on the dissolution of rare earth silicates with an apatite structure ($\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ type) in three borosilicate melt compositions. Experiments are conducted in isothermal mode and in closed system. The crystalline fractions are followed according to time thanks to the acquisition of SEM images mosaics coupled with image analysis. In addition, chemical profiles at the crystal/melt interfaces are acquired by microprobe.

The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) model, usually applied to describe the crystallization in melt, is successfully applied to the crystalline fractions measured during the dissolution process. The application of this model for different temperatures of thermal treatment validates its effectiveness to describe the dissolution kinetics of rare earth silicates in borosilicate systems in static mode. Its application is furthermore extended to the crystals dissolution in more complex systems where different types of crystals are simultaneously present. This model allows to determine the mechanism limiting the crystals dissolution in borosilicate melts, *i.e.* the diffusion in the studied systems, the activation energy of the dissolution as well as the constants of dissolution and the characteristic durations of dissolution for each considered temperature.

Keywords: dissolution, diffusion, kinetic, JMAK model, borosilicate melt, rare earth silicate