

Recherche et Développement Durable en Sciences Technologiques et Environnement

Étude approfondie de la structure des verres aluminoborosilicatés :
III. Relations entre structure, composition chimique et propriétés mécaniques

Haryouli Gabin, Hu Hanyu, Michael Paris, Morizet Yann, Deneele Dimitri, Soudani Sami

La Cité des Congrès - Nantes

27 Mai 2025



@ CEA



@The Conversation



@ CEA



@ CEA



- **Energie nucléaire**

- Acteur majeur de la transition énergétique



- **Les déchets nucléaires :**

- Radiotoxicité élevée

- Contamination durable des milieux
 - Enjeux sociétaux

Assurance sanitaire / Assurance écologique

La centrale nucléaire de Tchernobyl en mai 1986.



Credit: Igor Kostin

Essai nucléaire français à Reggane (Algérie)



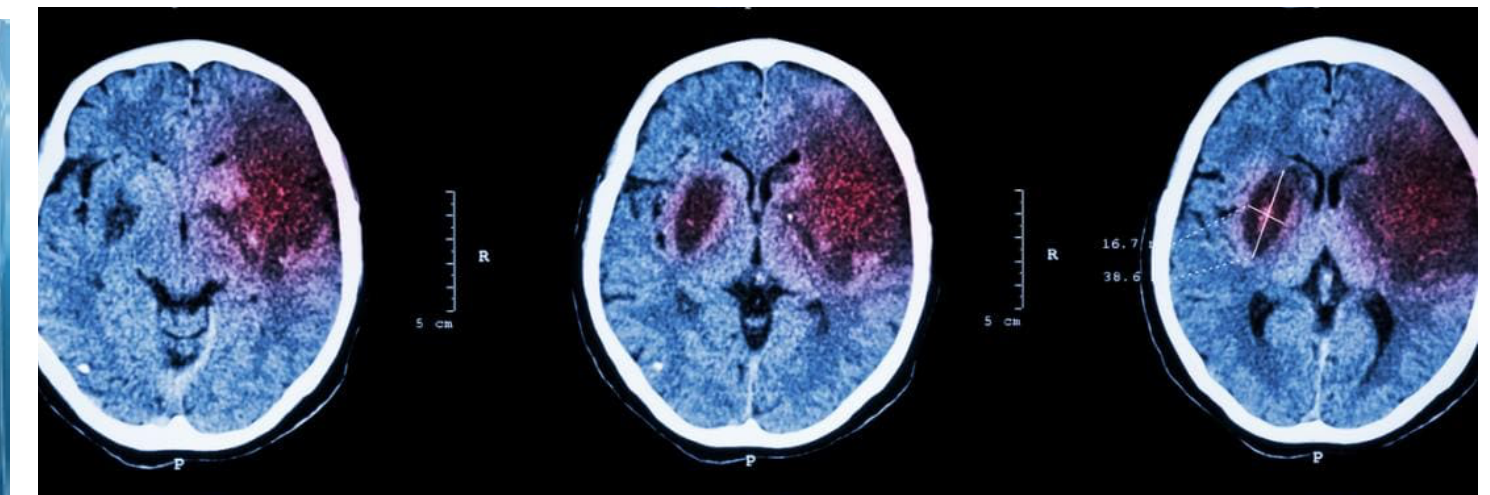
Credit: INA

Schéma préventif de pathologies cardiovasculaires



Credit: IRSN

Angiographie cérébrale



Credit: HUG (Hôpitaux Universitaires de Genève)



- **Energie nucléaire**

- Acteur majeur de la transition énergétique



- **Les déchets nucléaires :**

- Radiotoxicité élevée

- Contamination durable des milieux
 - Enjeux sociétaux

Assurance sanitaire / Assurance écologique

La centrale nucléaire de Tchernobyl en mai 1986.



Credit: Igor Kostin

Essai nucléaire français à Reggane (Algérie)



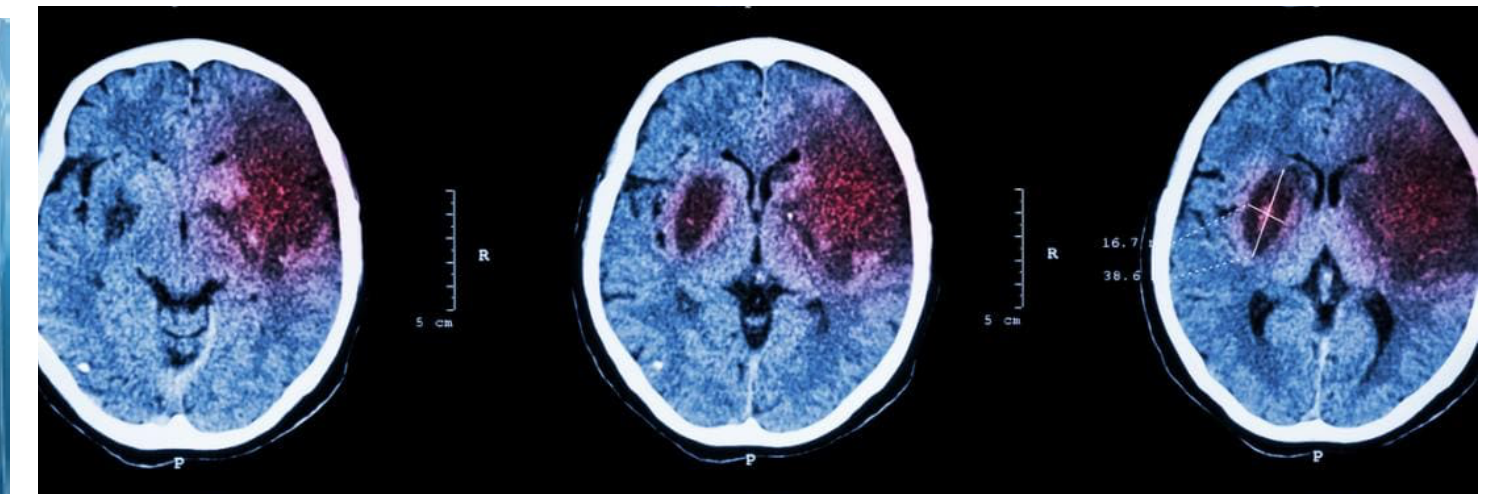
Credit: INA

Schéma préventif de pathologies cardiovasculaires



Credit: IRSN

Angiographie cérébrale



Credit: HUG (Hôpitaux Universitaires de Genève)

Matériaux de confinement performants

Choix de la VITRIFICATION

PERFORMANT = DURABLE

VITRIFICATION

Coupe d'un conteneur de déchets MA-VL compactés @AREVA



Embouts et coques



CSD-C

Remplissage des conteneurs avec du verre - Vitrification T7 de l'unité UP3 de AREVA-La Hague, à Cherbourg



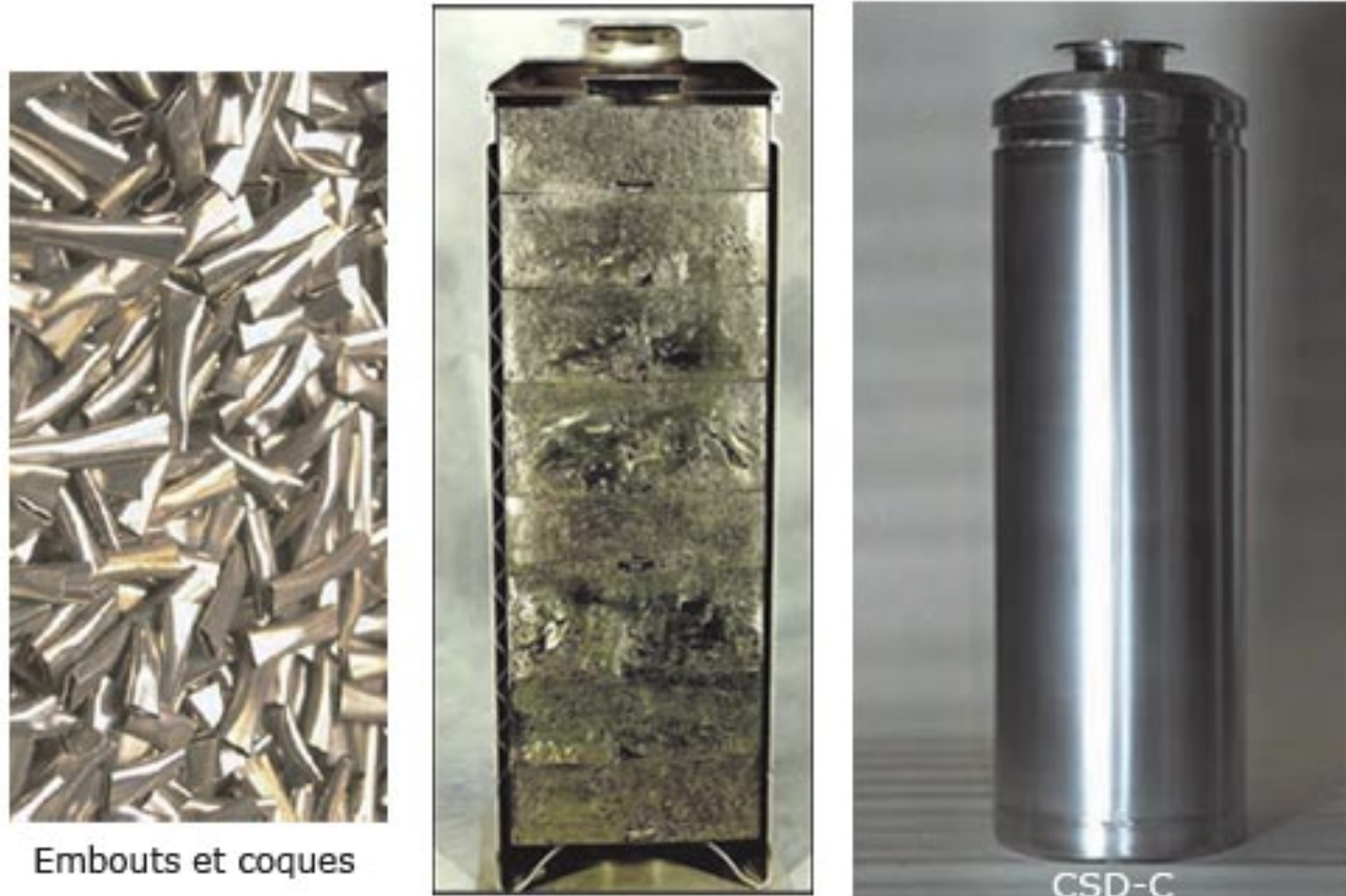
Durable dans le temps

Durabilité Chimique

Durabilité Mécanique

VITRIFICATION

Coupe d'un conteneur de déchets MA-VL compactés @AREVA



Remplissage des conteneurs avec du verre - Vitrifaction T7 de l'unité UP3 de AREVA-La Hague, à Cherbourg



Durable dans le temps

Durabilité Chimique

Durabilité Mécanique

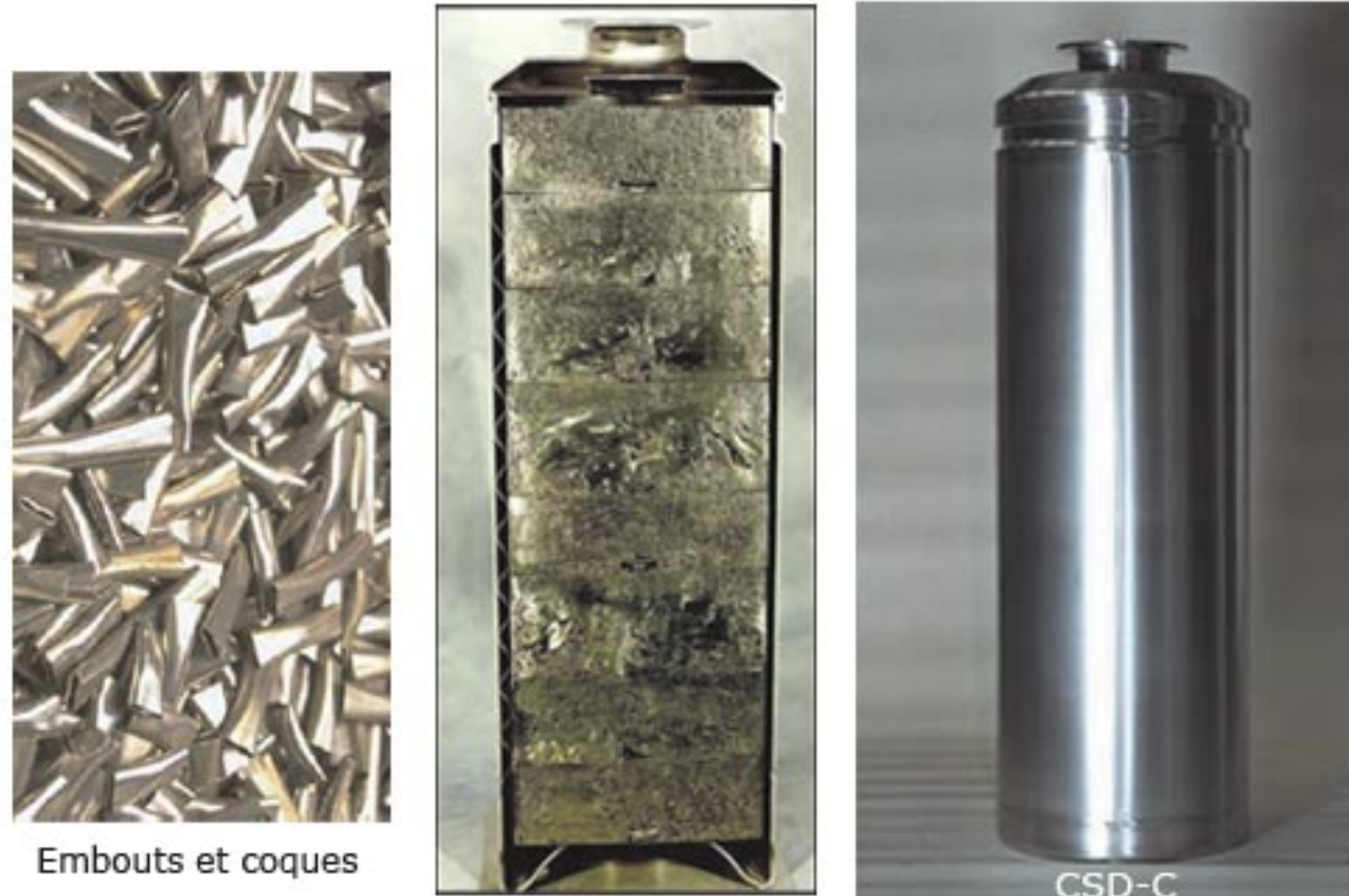
**Propriétés
structurales**

**Peu
appréhendées**

**Propriétés
mécaniques**

VITRIFICATION

Coupe d'un conteneur de déchets MA-VL compactés @AREVA



Remplissage des conteneurs avec du verre - Vitrifaction T7 de l'unité UP3 de AREVA-La Hague, à Cherbourg



Durable dans le temps

Durabilité Chimique

Durabilité Mécanique

**Propriétés
structurales**

**Peu
appréhendées**

**Propriétés
mécaniques**

OBJECTIF :

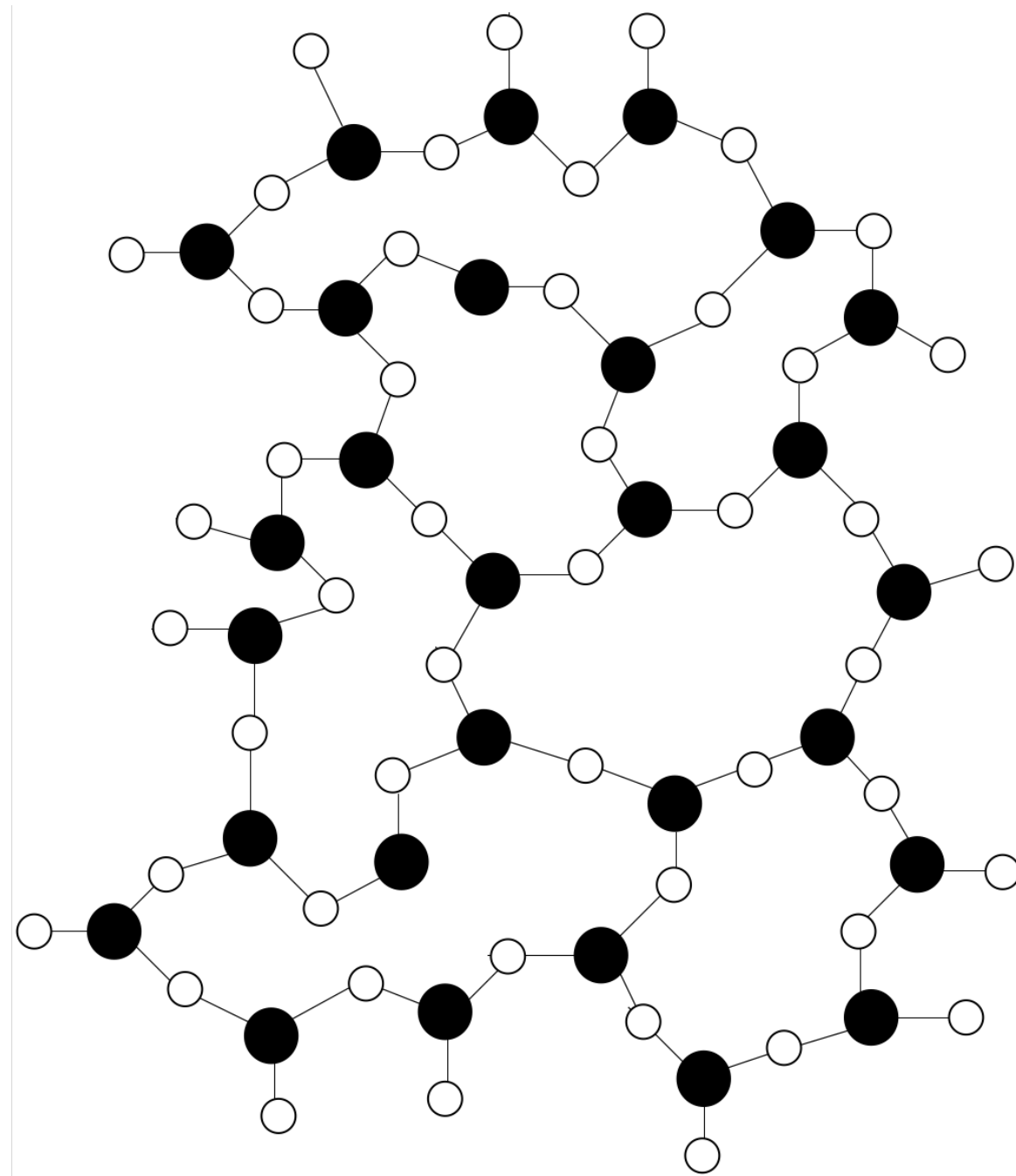
Comprendre les relations entre les propriétés structurales et mécaniques, dans le but d'immobiliser les éléments issus de l'énergie nucléaire

VITRIFICATION

VERRE ?

Verre de silice
 SiO_2

- **Structure amorphe**

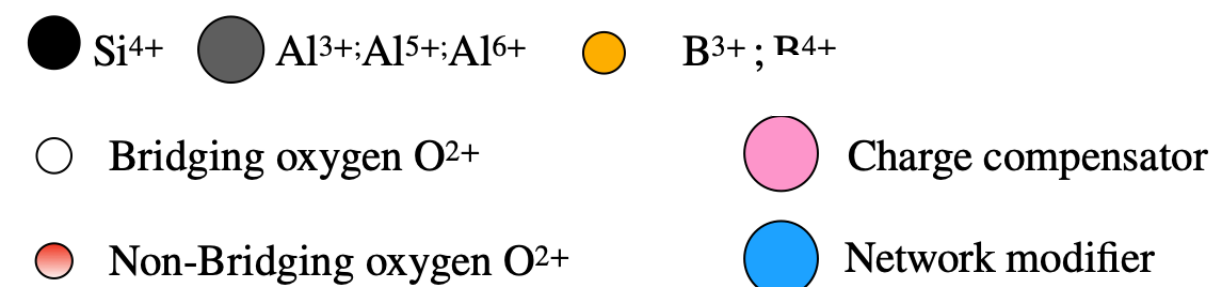
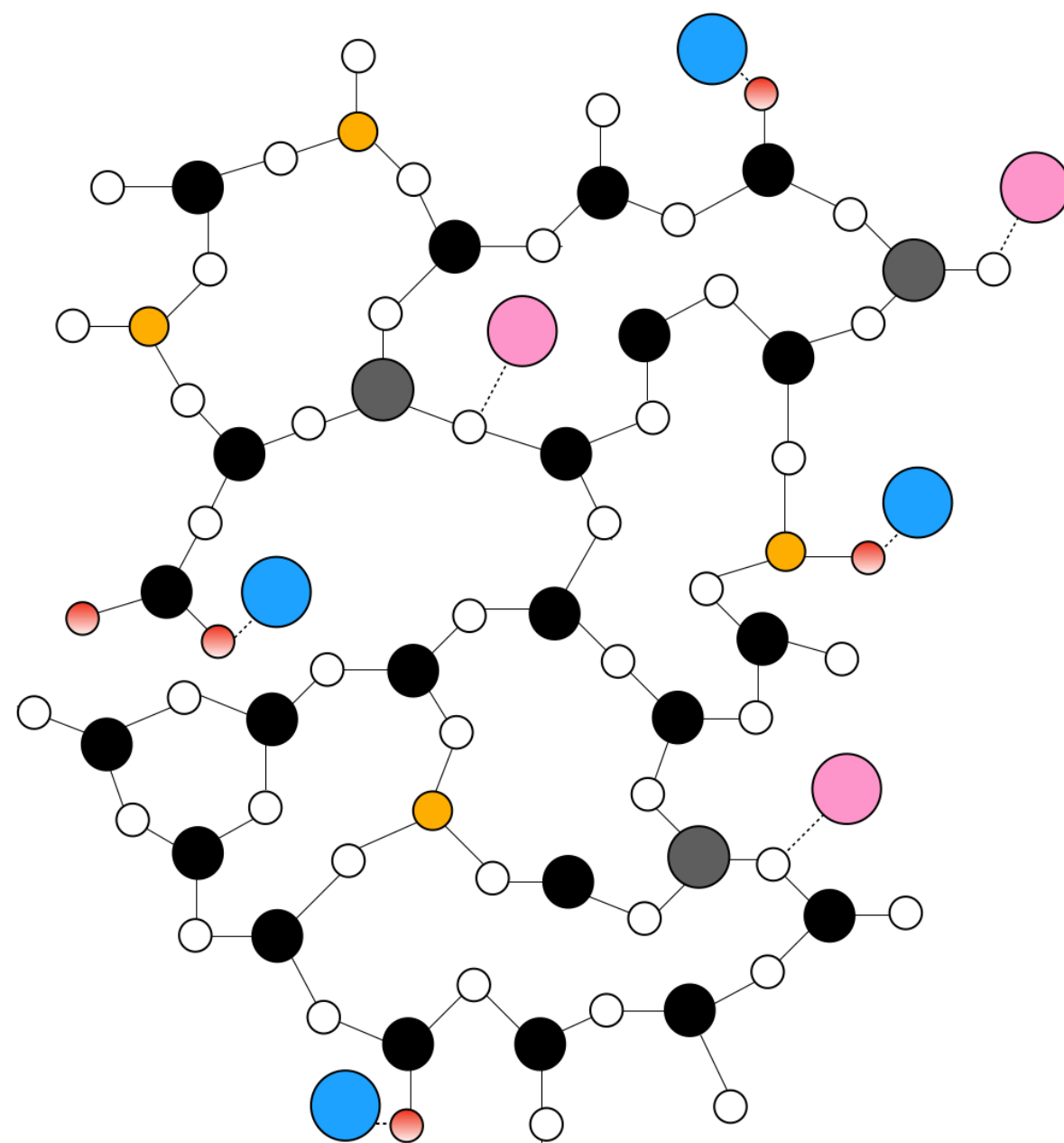


VITRIFICATION

VERRE ?

CaNa-Aluminoborosilicate

SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - Na_2O



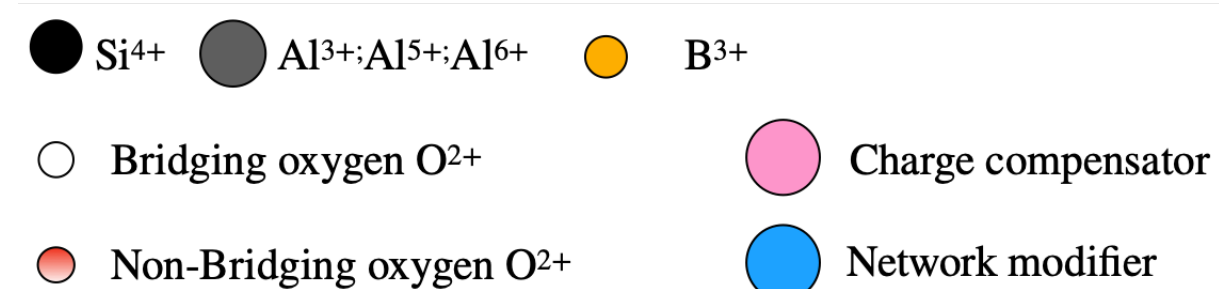
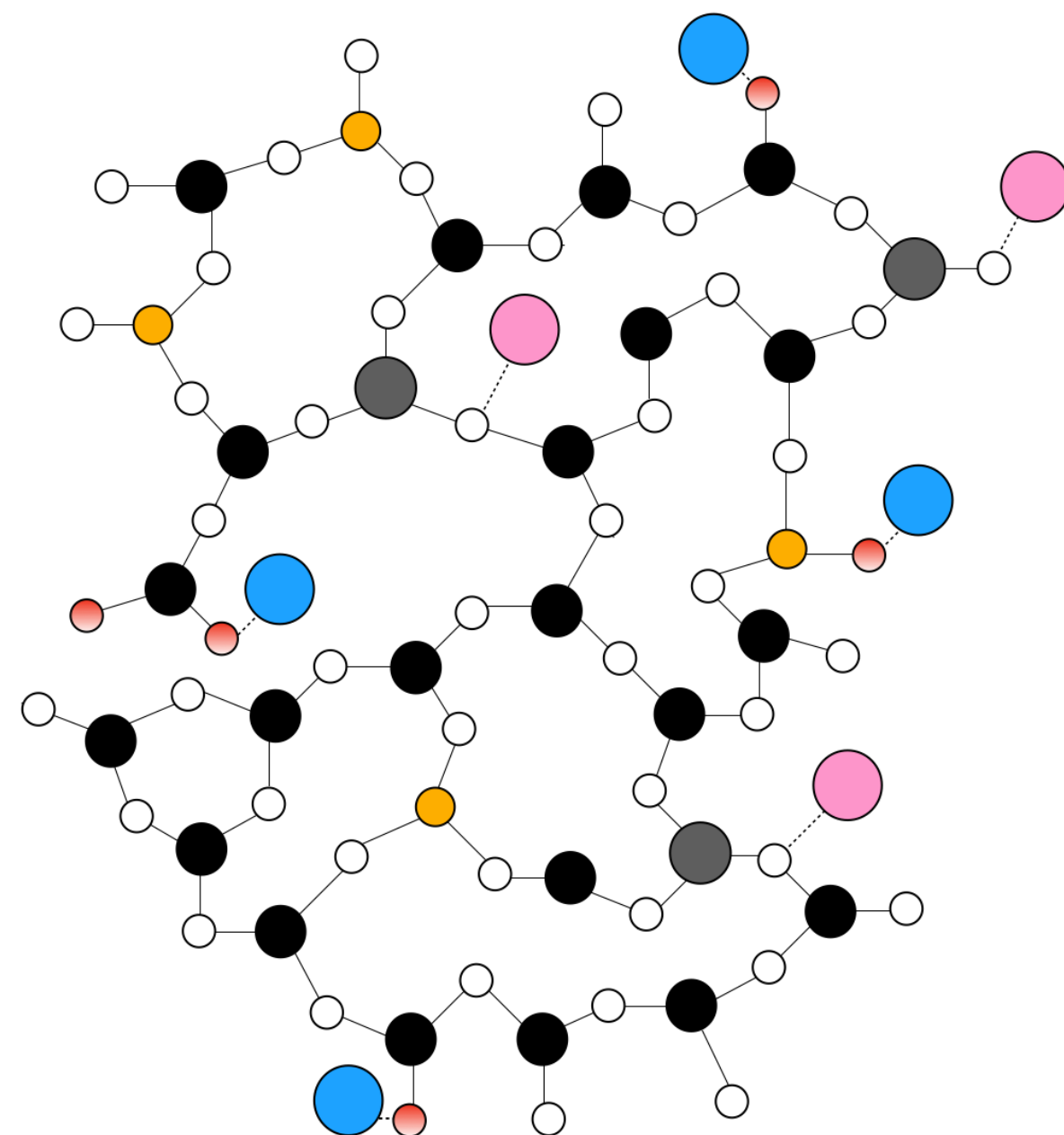
- **Structure amorphe**
- **Formateurs de réseaux**
 - SiO_2
 - B_2O_3
 - BO_3
 - BO_4
- **Modificateurs de réseaux**
 - CaO
 - Na_2O
- **Comportement intermédiaire**
 - Al_2O_3
 - AlO_4
 - AlO_5
 - AlO_6

VITRIFICATION

VERRE ?

CaNa-Aluminoborosilicate

SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - Na_2O



- **Structure amorphe**
- **Formateurs de réseaux**

► SiO_2

► B_2O_3

● BO_3

● BO_4

- **Modificateurs de réseaux**

► CaO

► Na_2O

- **Comportement intermédiaire**

► Al_2O_3

● AlO_4

● AlO_5

● AlO_6

Oxygène pontant (BO)

Oxygène non-pontant (NBO)

Polymériser/Dépolymériser

Quelle stratégie ?

- * **Synthèse**
- * **Choisir les propriétés chimiques et mécaniques adaptées**
- * **Mesure physique**
- * **Mesure mécanique**
- * **Mesure structurale**

Synthèse



3 grandes familles

- Variation d'un paramètre chimique / structural - R'
CaRnKp et *CaNaRnKp*

$$R' = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}$$

- Série sodique
B₁₅Na_y

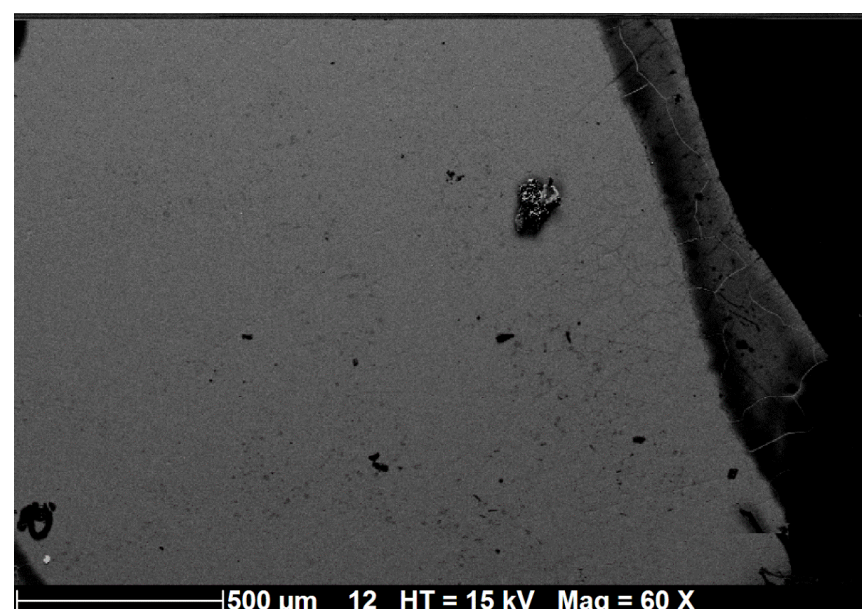
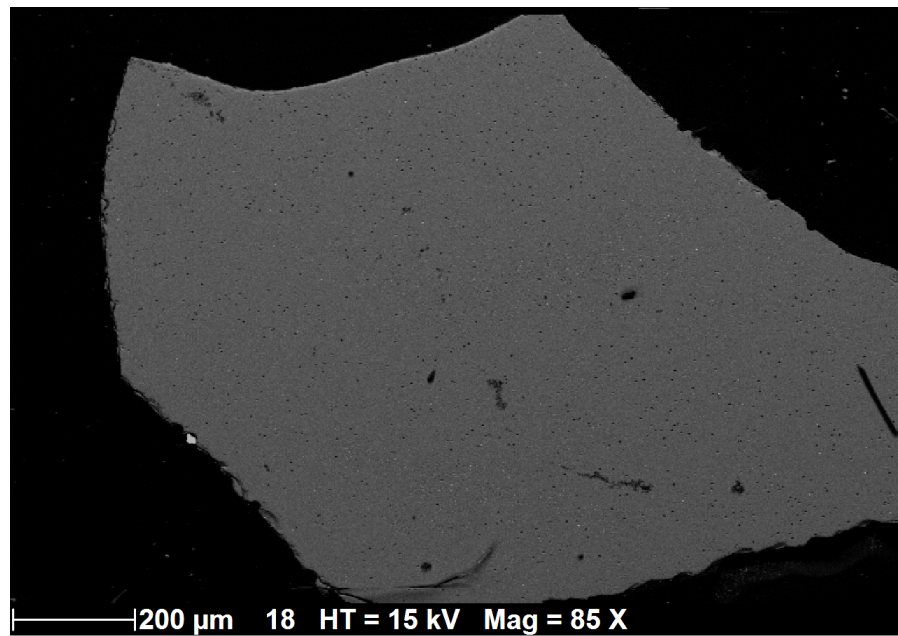
- Mélange de modificateurs de réseaux (CaO (alcalino-terreux), Na₂O (alcalin)) - $x\text{Ca}$
CxNy, *xCa-10B*, *xCa-0B*

$$x_{\text{Ca}} = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}$$

Four de laboratoire



LPG



Synthèse



► 3 grandes familles

► Variation d'un paramètre chimique / structural - R'
CaRnKp et *CaNaRnKp*

$$R' = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}$$

► Série sodique
B₁₅Na_y

► Mélange de modificateurs de réseaux (CaO (alcalino-terreux), Na₂O (alcalin)) - $x\text{Ca}$
CxNy, *xCa-10B*, *xCa-0B*

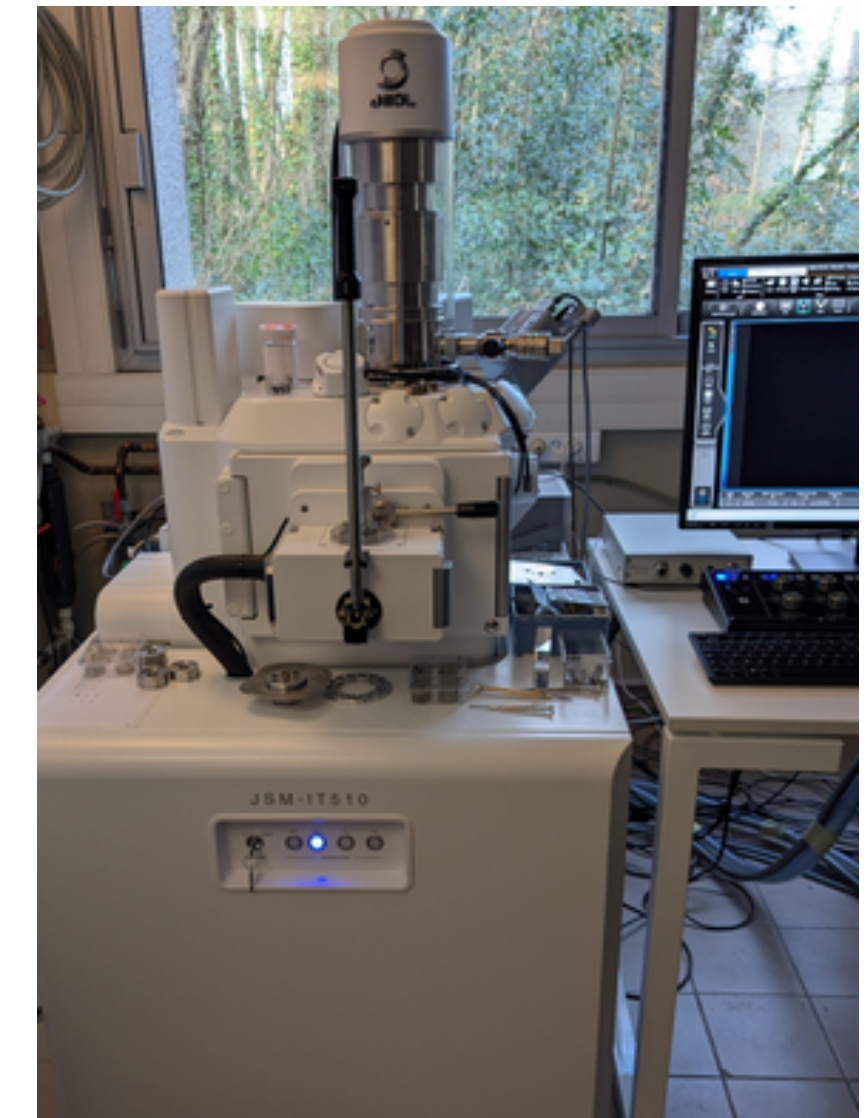
$$x_{\text{Ca}} = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}$$

Four de laboratoire



LPG

MEB JEOL JSM-IT500



PLASSMAT (IMN)

MEB + ICP MS

Choisir les propriétés chimiques et mécaniques adaptées

► Système chimique étudié :



- Base **Aluminoborosilicatée** utilisée pour les systèmes de **vitrification**
- Présence de **modificateurs de réseaux** = meilleure incorporation de produits de fission dans la matrice vitreuse (Na_2O)

Choisir les propriétés chimiques et mécaniques adaptées

► Système chimique étudié :

SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - Na_2O

- Base **Aluminoborosilicatée** utilisée pour les systèmes de **vitrification**
- Présence de **modificateurs de réseaux** = meilleure incorporation de produits de fission dans la matrice vitreuse (Na_2O)

► Propriété mécanique étudiée :

Module de Young (E)

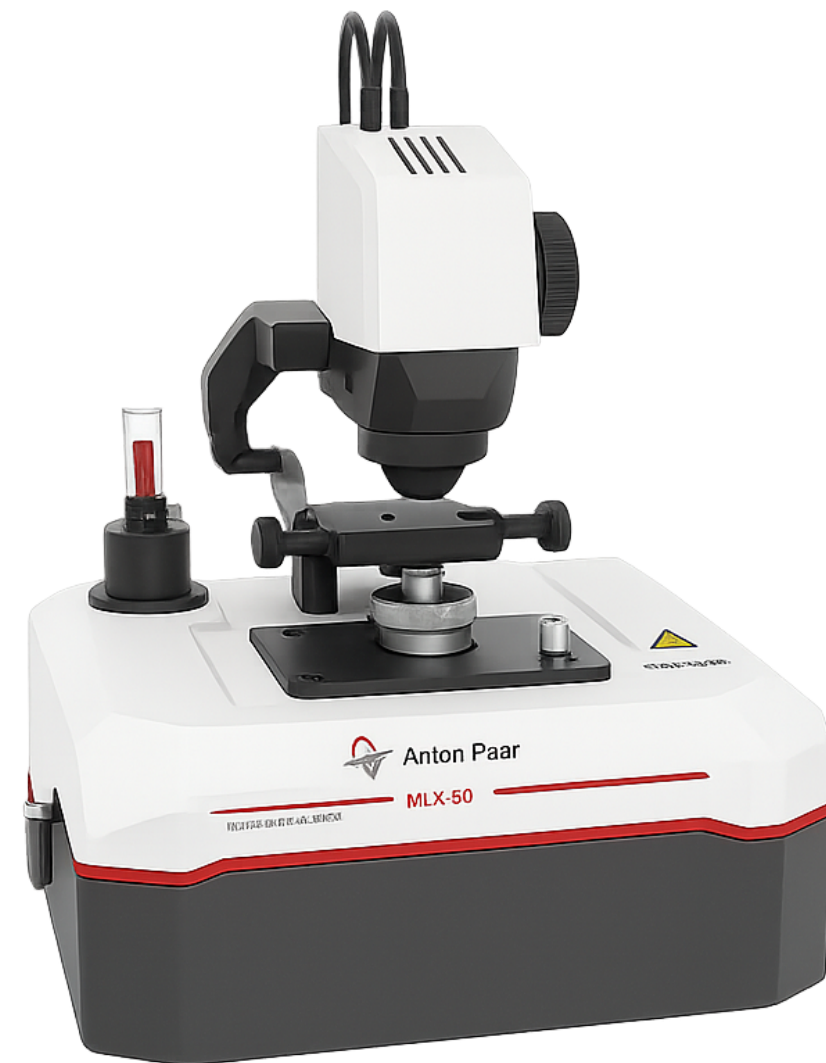
- Capacité au verre à **s'accommoder d'une contrainte** mécanique **sans se déformer** de manière **permanente (rigidité)**
- Fluage à long terme
- **64–65 GPa** (verres borosilicatés de type R7T7)
- **78–79 GPa** (International Simple Glass) proche de R7T7
- **80 et 87 GPa** (Connelly) verre de vitrification complexe

Mécanique

Détermination du module de Young (Oliver –Phaar)

0,9 μm

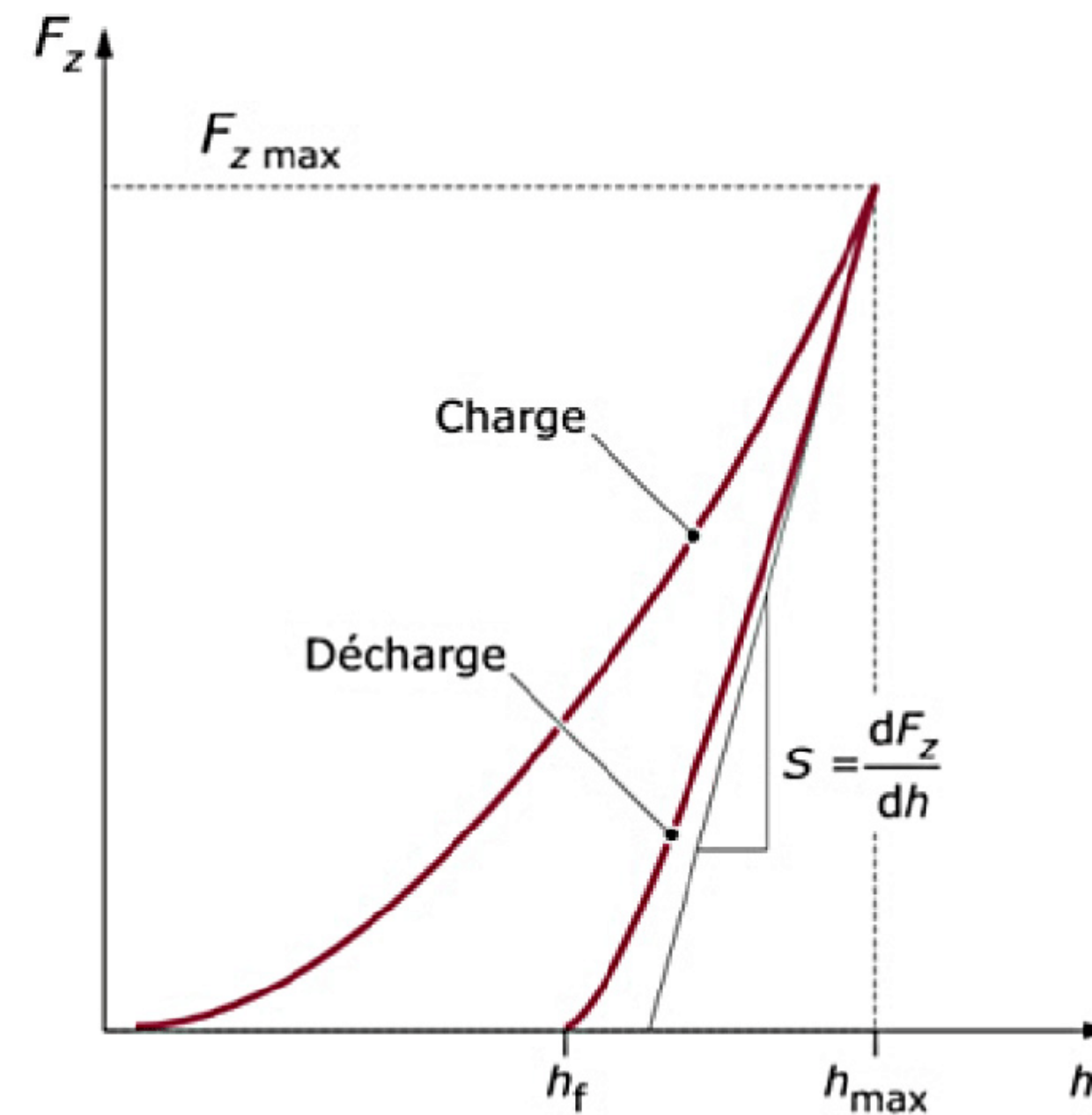
Micro-Indenteur



HIT300 (Anton Paar)

IMN

Photo : Anton Paar



- Pointe Berkovich
- Coefficient de Poisson = 0,25

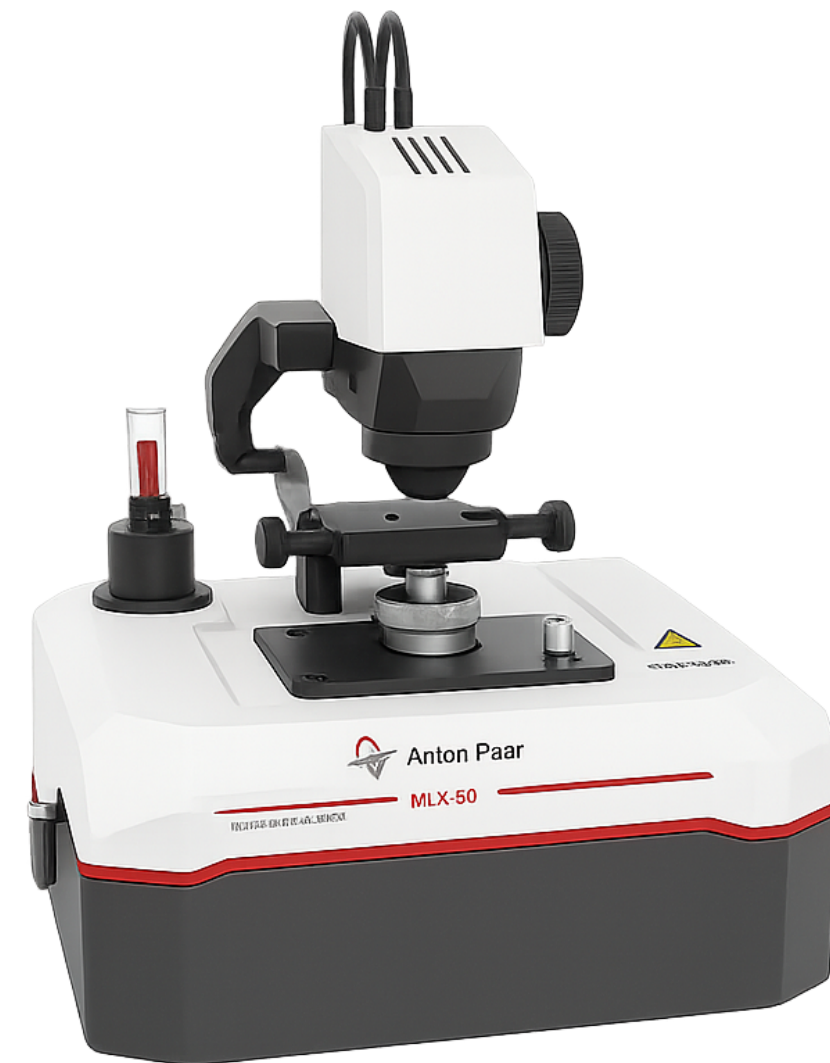
$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_v^2}{E_{it}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Mécanique

Détermination du module de Young (Oliver –Phaar)

0,9 μm

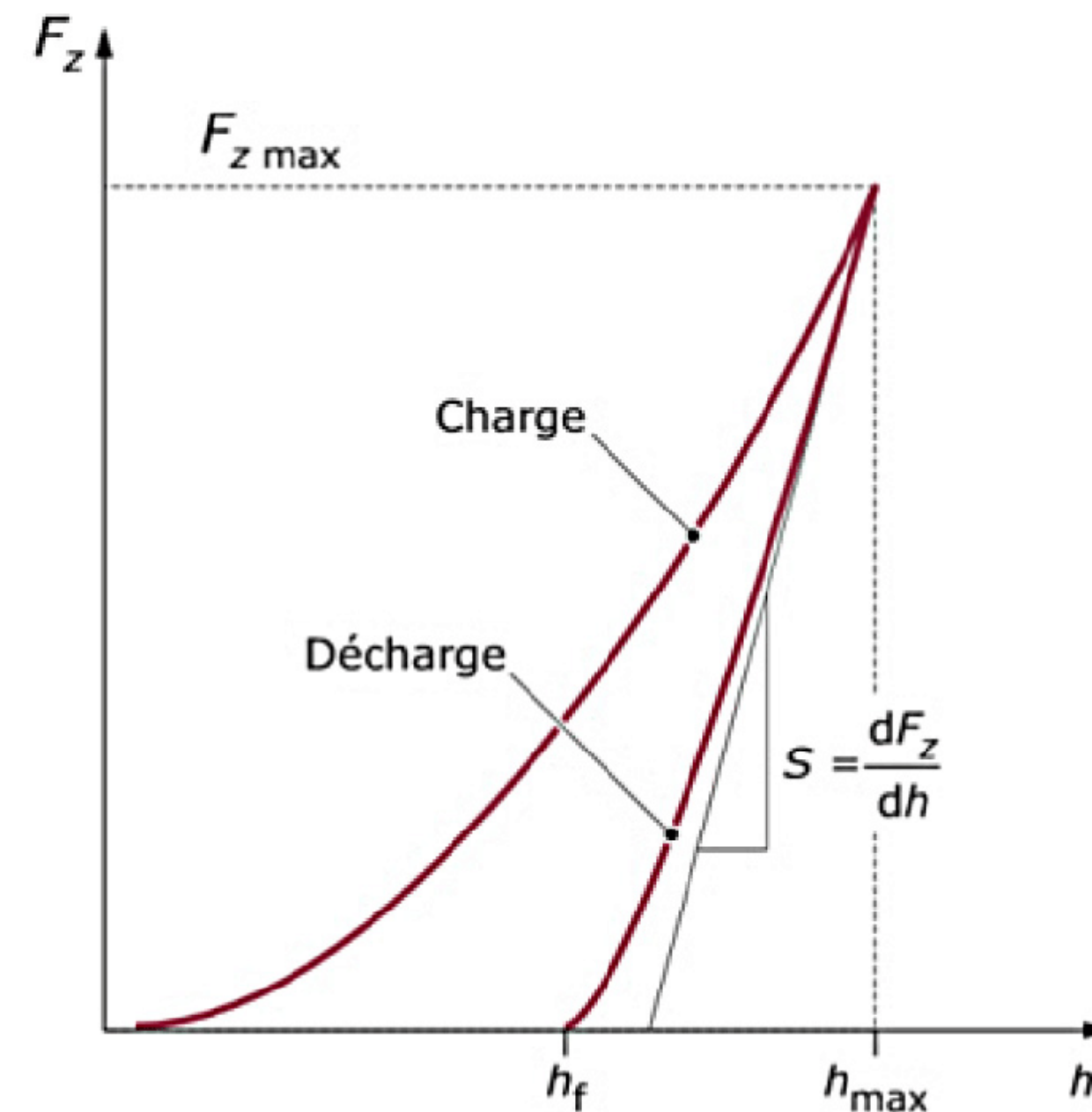
Micro-Indenteur



HIT300 (Anton Paar)

IMN

Photo : Anton Paar



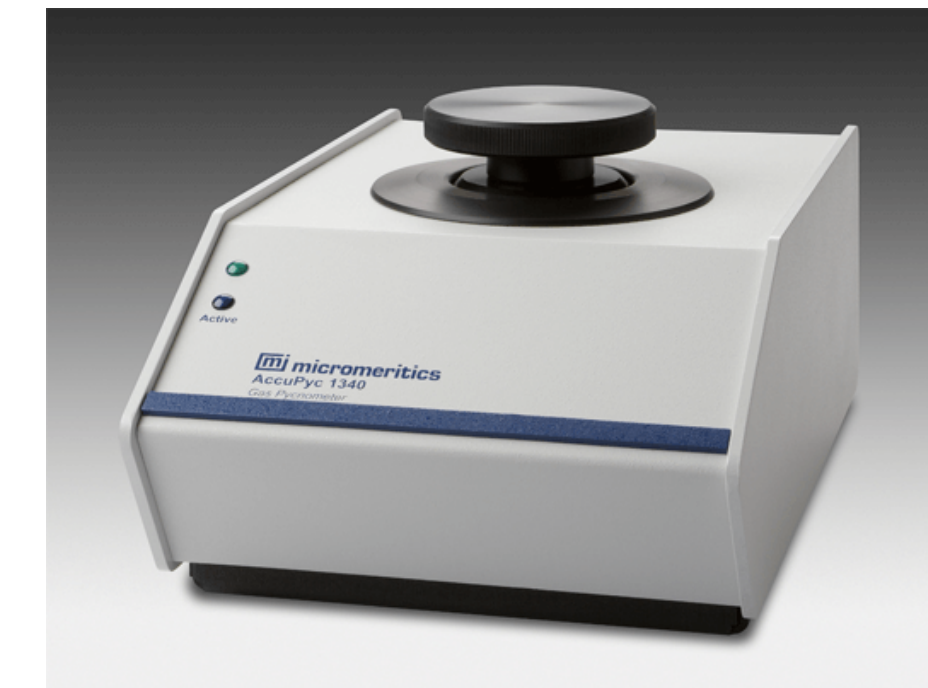
- Pointe Berkovich
- Coefficient de Poisson = 0,25

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_v^2}{E_{it}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Physique

Détermination du volume molaire (V_m)

Pycnomètre à hélium



AccuPyc II

IMN

Photo : Micromeritics

- Mesures vérifiées par la méthode d'Archimède

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

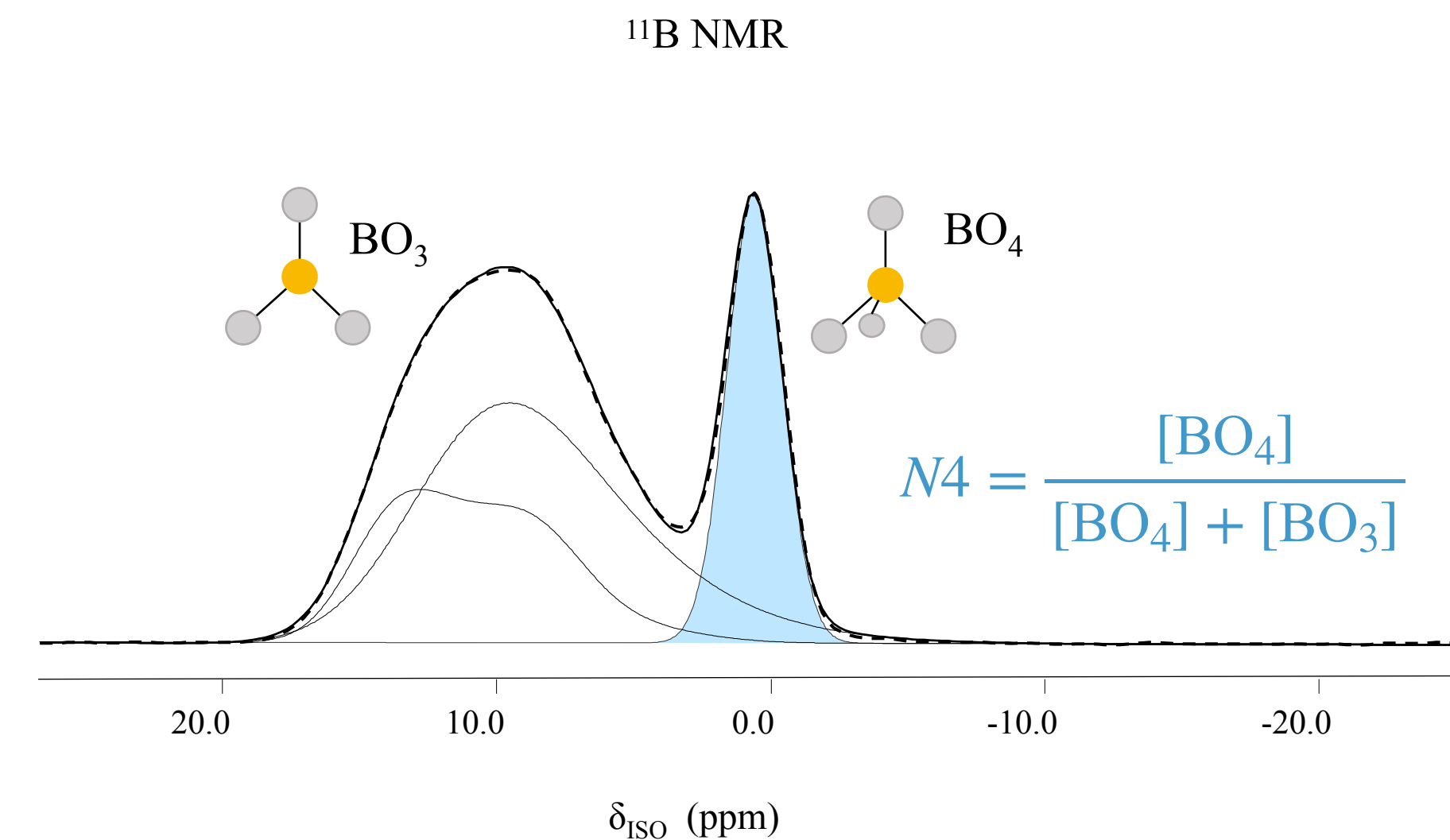
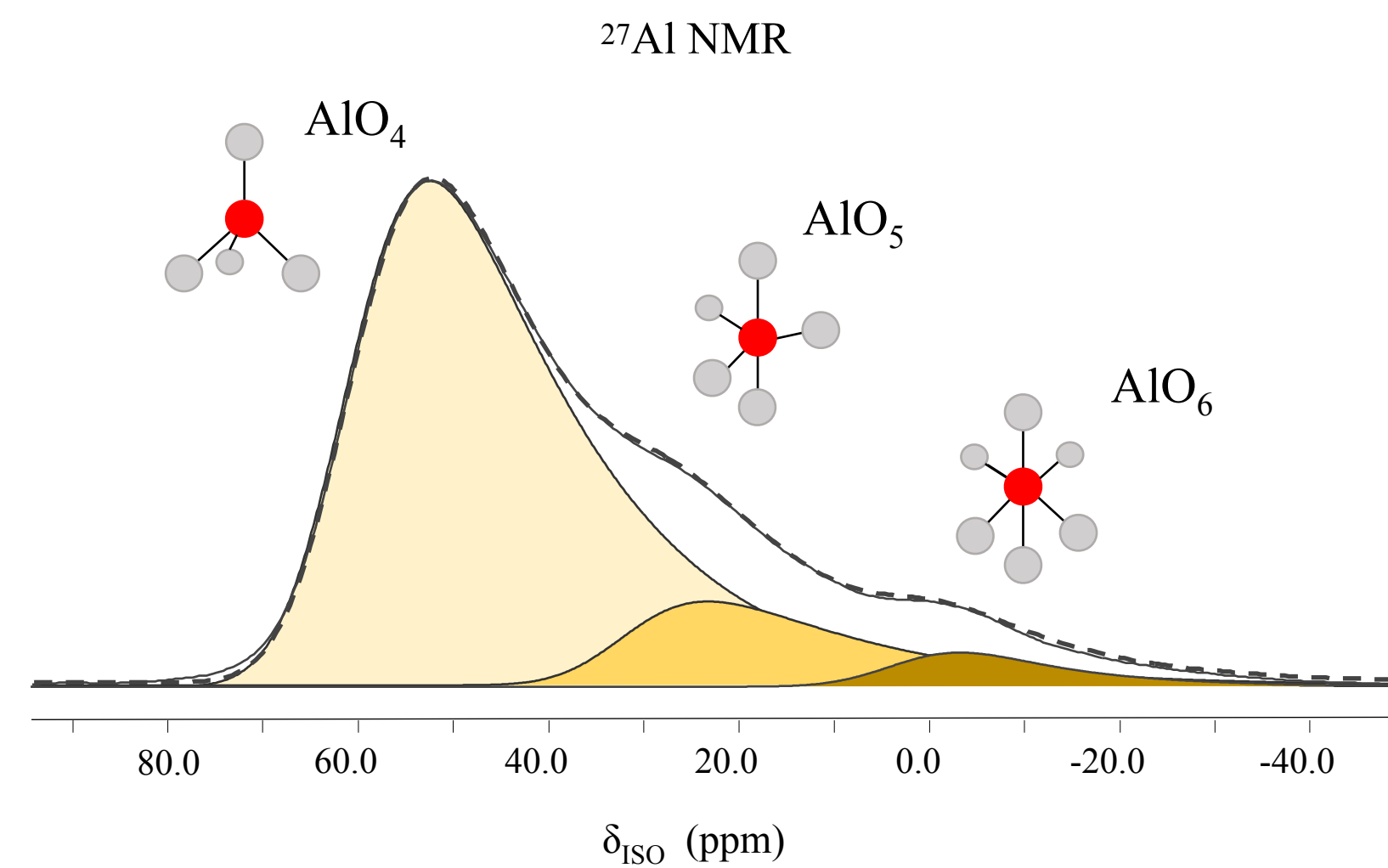
Structure

- Quantifier la coordination du Bore et de l'Aluminium

Spectromètre Bruker Avance III



PLASSMAT (IMN)
Photo: IMN



$$\text{NBO (NMR)} = n_{\text{M}^+} - n_{\text{BO}_4} - n_{\text{AlO}_4}$$

Résultats

- * **Mesure physique**
- * **Mesure mécanique**
- * **Mesure structurale**

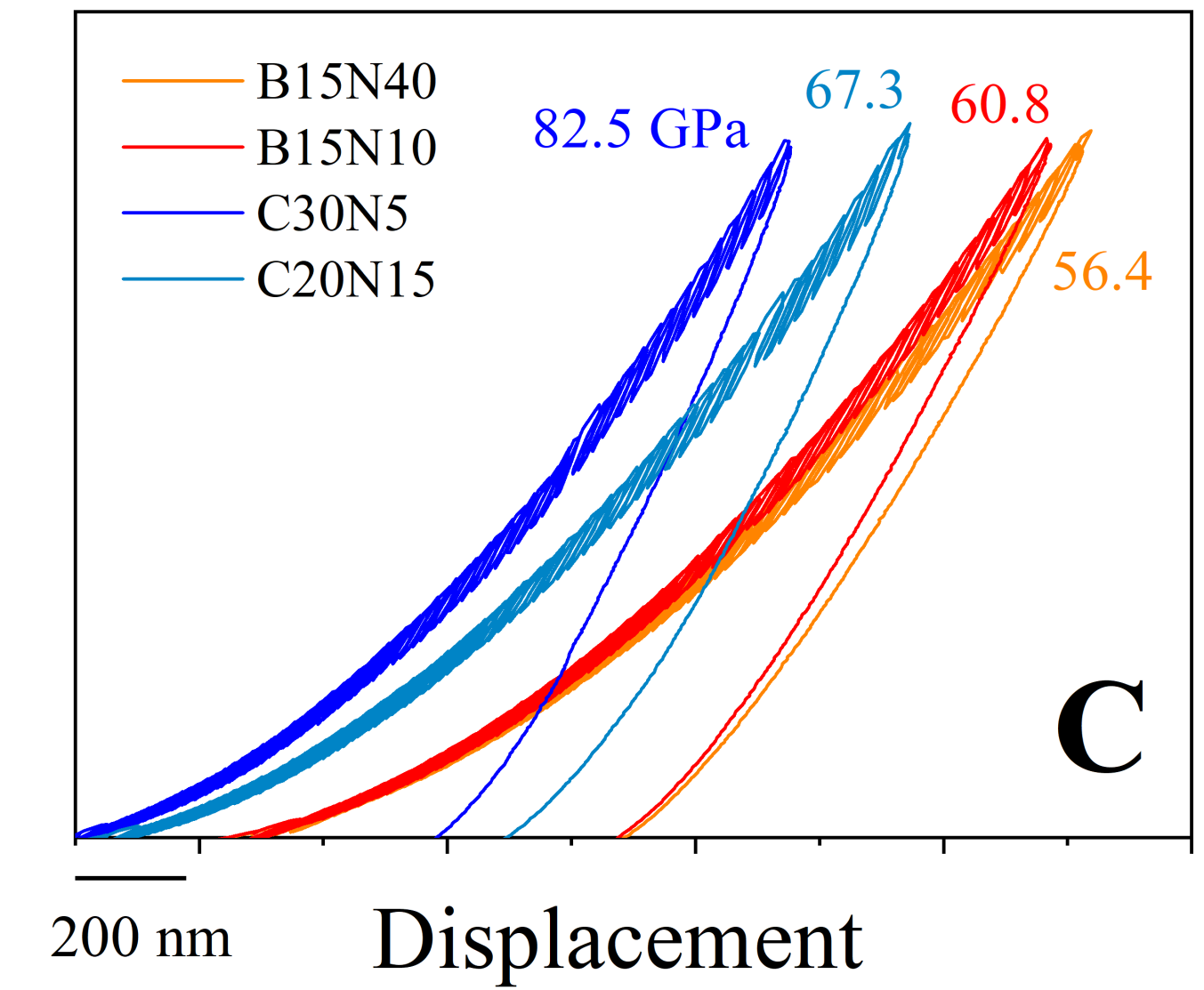
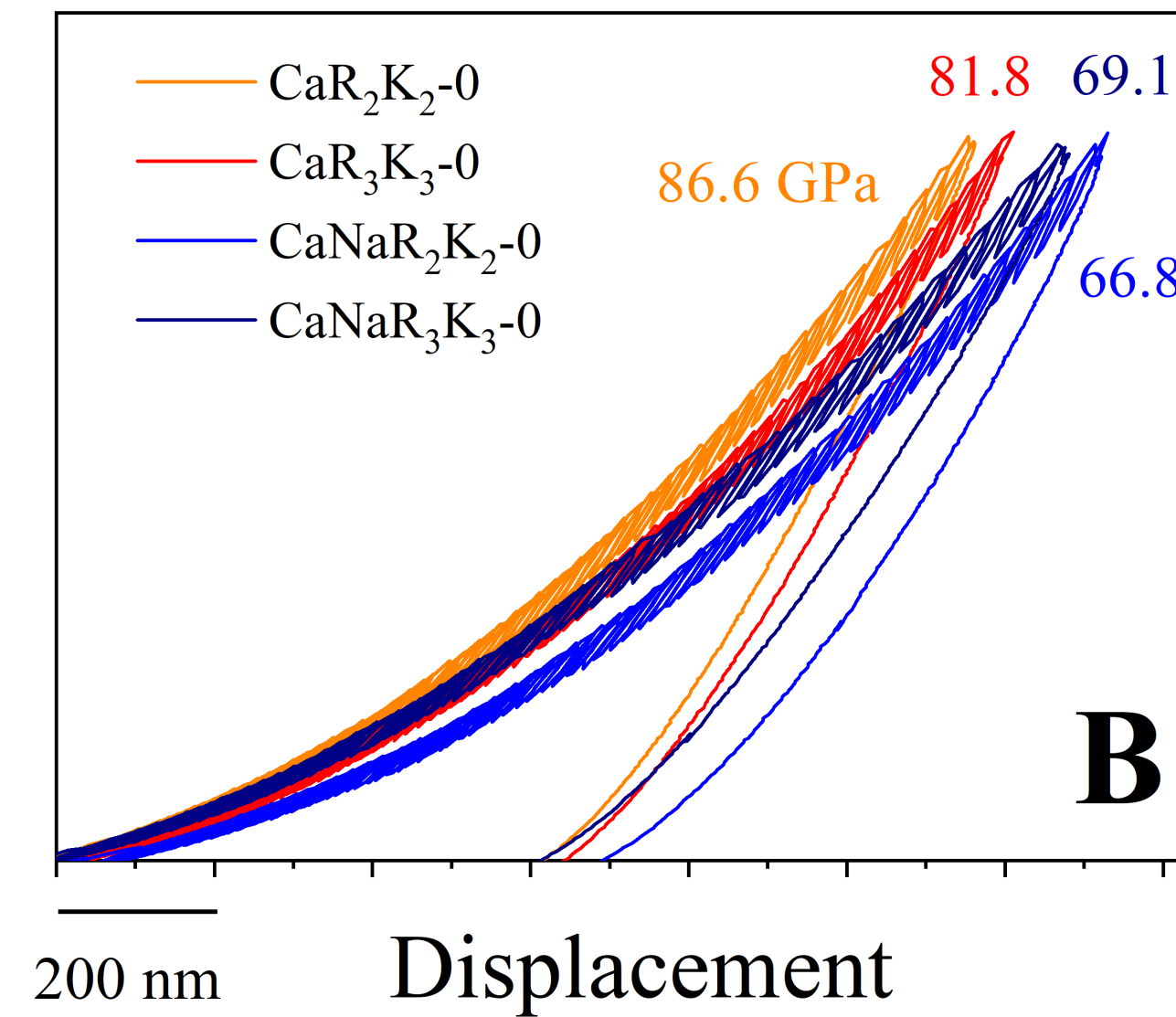
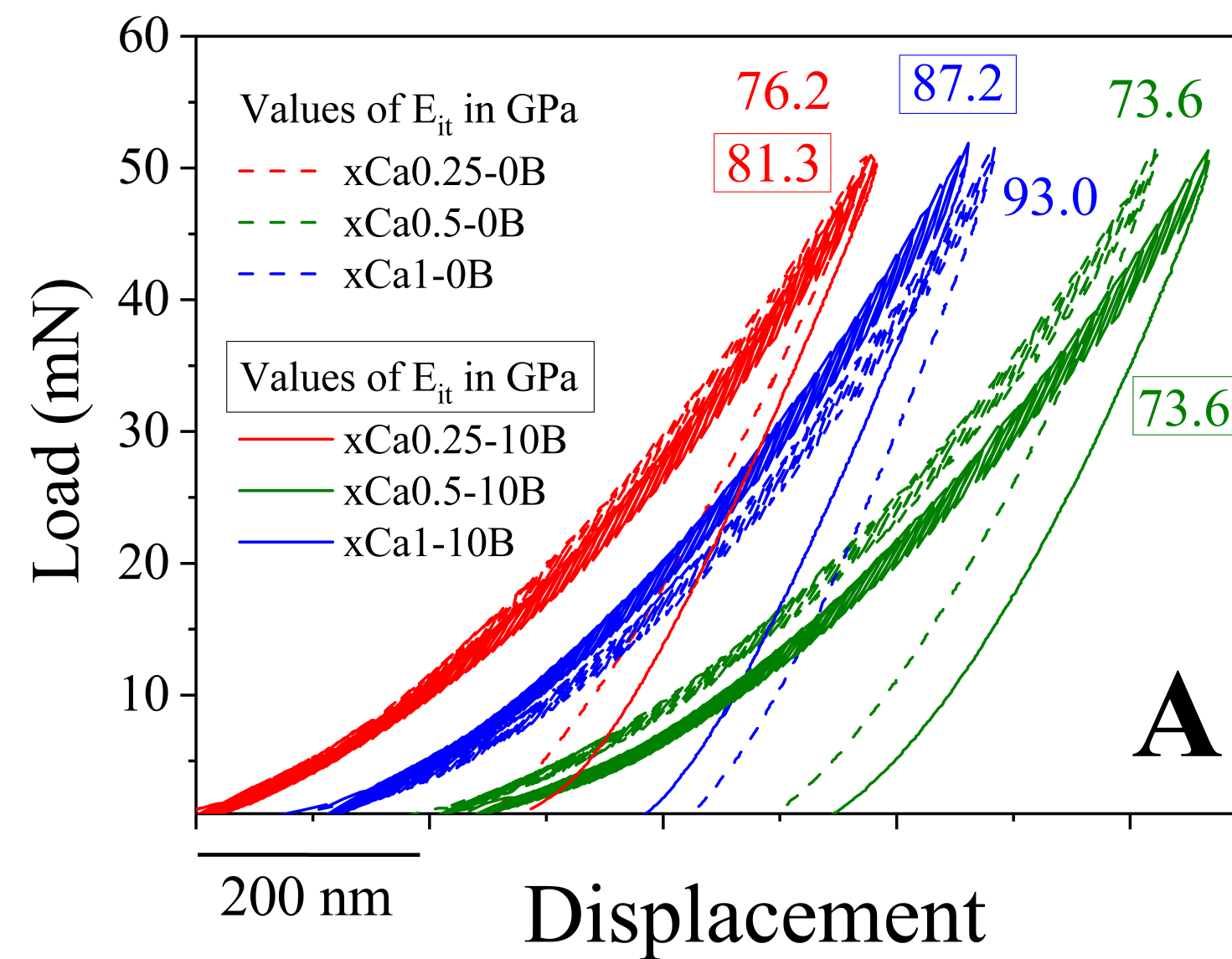
MECANIQUE

DEM Composition (mol %)											NMR		Pycnometry		Indentation
Glass ID		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	xCa	K'	R'	Λ _{glass}	N4	%NBO	ρ (g.cm ⁻³)	Vm (cm ³ /mol)	E _{it} (GPa)
RnKp	CaNaR ₂ K ₁ -0	31.8	5.9	12.0	20.9	29.4	0.4	1.8	2.8	0.650	0.17	50.4	2.357	26.9	69.30
	CaNaR ₂ K ₂ -0	49.6	4.6	9.4	15.7	20.8	0.4	3.5	2.6	0.597	0.4	31.7	2.444	25.6	69.10
	CaNaR ₂ K ₃ -0	58.3	3.5	9.6	12.2	16.4	0.4	4.4	2.2	0.565	0.52	21.8	2.385	26.1	70.80
	CaNaR ₃ K ₂ -0	41.0	4.0	10.1	19.4	25.5	0.4	2.9	3.2	0.631	0.22	45.7	2.45	25.5	66.90
	CaNaR ₃ K ₃ -0	49.5	3.0	8.0	15.8	23.8	0.4	4.5	3.6	0.611	0.39	39.1	2.461	25.2	66.80
	CaNaR ₃ K ₄ -0	57.2	2.9	7.2	13.8	18.9	0.4	5.7	3.2	0.584	0.51	29.4	2.479	24.9	68.80
	CaR ₂ K ₁ -0	30.3	7.2	18.7	43.6	0.0	1.0	1.2	1.7	0.595	0.21	37.2	2.811	22.4	89.2
	CaR ₂ K ₂ -0	46.2	5.7	15.0	32.9	0.0	1.0	2.2	1.6	0.564	0.27	25.4	2.689	23.2	86.6
	CaR ₂ K ₃ -0	56.7	4.8	12.5	25.9	0.0	1.0	3.3	1.5	0.545	0.24	17.5	2.576	24.1	80.1
	CaR ₃ K ₂ -0	39.7	4.5	12.5	43.1	0.0	1.0	2.3	2.5	0.602	0.24	41.9	2.803	21.9	89.5
	CaR ₃ K ₃ -0	48.6	4.0	10.7	36.6	0.0	1.0	3.3	2.5	0.581	0.26	34	2.720	22.5	81.8
	CaR ₃ K ₄ -0	56.3	3.7	9.4	30.4	0.0	1.0	4.3	2.3	0.562	0.24	27.3	2.643	23.1	82.6
alcalin / alcalino-terreux	Ca0.25-10B	51.4	5.9	8.4	10.2	24.1	0.3	3.6	2.4	0.590	0.40	29.6	2.534	24.6	81.3
	Ca0.5-10B	44.5	7.0	9.2	22.0	17.3	0.6	2.7	2.4	0.606	0.29	33.5	2.583	24.3	68.4
	Ca0.75-10B	46.1	5.7	9.3	30.2	8.7	0.8	3.1	2.6	0.598	0.27	34	2.617	23.6	80.4
	Ca ₁ -10B	43.9	5.4	10.6	40.1	0.0	1.0	2.7	2.5	0.598	0.22	35.8	2.685	23.1	87.1
	C30N5	31.9	5.2	29.7	28.4	5.0	0.9	0.9	1.0	0.543	0.35	17.6	n.a	n.a	82.5
	C20N15	33.9	5.0	29.0	17.9	14.3	0.6	1.0	0.9	0.546	0.41	15.2	n.a	n.a	67.3
	C10N25	32.9	4.9	29.6	8.9	23.6	0.3	1.0	0.9	0.551	0.44	14.5	n.a	n.a	68.2
	Ca0.25-0B	59.8	11.5	0.0	9.0	19.7	0.3	5.2	2.5	0.609	-	18.8	2.575	25.2	76.2
	Ca0.5-0B	58.2	11.3	0.0	17.5	13.0	0.6	5.1	2.7	0.611	-	21.2	2.618	24.6	73.6
	Ca0.75-0B	56.7	11.4	0.0	25.5	6.4	0.8	5.0	2.8	0.608	-	23.1	2.647	24.2	83.9
	Ca ₁ -0B	54.6	11.2	0.0	34.3	0.0	1.0	4.9	3.1	0.605	-	27	2.733	23.2	93
	Sodique	B15Na10	64.8	5.9	18.0	0.0	11.3	0.0	2.7	0.5	0.504	0.36	0	2.368 *	27.2*
B15Na20		63.2	4.2	14.9	0.0	17.7	0.0	3.3	0.9	0.526	0.65	3.8	2.485 *	25.6*	66.3
B15Na30		51.8	4.8	14.8	0.0	28.5	0.0	2.6	1.5	0.565	0.61	15.4	2.590 *	24.7*	59.8
B15Na40		44.7	6.5	13.9	0.0	34.9	0.0	2.2	1.7	0.594	0.37	25.1	2.636 *	24.6*	56.4

Tableau des résultats

Tableau des résultats										STRUCTURE		PHYSIQUE		MECANIQUE	
	Glass ID	DEM Composition (mol %)								NMR		Pycnometry		Indentation	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	xCa	K'	R'	Λ _{glass}	N4	%NBO	ρ (g.cm ⁻³)		V _m (cm ³ /mol)
		E _{it} (GPa)													
RnKp	CaNaR ₂ K ₁ -0	31.8	5.9	12.0	20.9	29.4	0.4	1.8	2.8	0.650	0.17	50.4	2.357	26.9	69.30
	CaNaR ₂ K ₂ -0	49.6	4.6	9.4	15.7	20.8	0.4	3.5	2.6	0.597	0.4	31.7	2.444	25.6	69.10
	CaNaR ₂ K ₃ -0	58.3	3.5	9.6	12.2	16.4	0.4	4.4	2.2	0.565	0.52	21.8	2.335	26.1	70.80
	CaNaR ₃ K ₂ -0	41.0	4.0	10.1	19.4	25.5	0.4	2.9	3.2	0.631	0.22	45.7	2.35-2,47		66.90
	CaNaR ₃ K ₃ -0	49.5	3.0	8.0	15.8	23.8	0.4	4.5	3.6	0.611	0.39	39.1	2.461	25.2	66.80
	CaNaR ₃ K ₄ -0	56.3	3.7	9.4	30.4	0.0	1.0	4.3	2.3	0.584	0.51	29.4	2.479	24.9	68.80
	Calcique = densité plus haute et donc V _m plus faible														
	CaR ₂ K ₁ -0	30.3	7.2	18.7	43.6	0.0	1.0	1.2	1.7	0.595	0.21	37.2	2.811	22.4	89.2
	CaR ₂ K ₂ -0	46.2	5.7	15.0	32.9	0.0	1.0	2.2	1.6	0.564	0.27	25.4	2.689	23.2	86.6
	CaR ₂ K ₃ -0	56.7	4.8	12.5	25.9	0.0	1.0	3.3	1.5	0.545	0.24	17.5	2.576	24.1	80.1
alcalin / alcalino-terreux	CaR ₃ K ₂ -0	39.7	4.5	12.5	43.1	0.0	1.0	2.3	2.5	0.602	0.24	41.9	2.57-2,81		89.5
	CaR ₃ K ₃ -0	48.6	4.0	10.7	36.6	0.0	1.0	3.3	2.5	0.581	0.26	34	2.720	22.5	81.8
	CaR ₃ K ₄ -0	56.3	3.7	9.4	30.4	0.0	1.0	4.3	2.3	0.562	0.24	27.3	2.643	23.1	82.6
	Ca0.25-10B	51.4	5.9	8.4	10.2	24.1	0.3	3.6	2.4	0.590	0.40	29.6	2.534	24.6	81.3
	Ca0.5-10B	44.5	7.0	9.2	22.0	17.3	0.6	2.7	2.4	0.606	0.29	33.5	2.583	24.3	68.4
	Ca0.75-10B	46.1	5.7	9.3	30.2	8.7	0.8	3.1	2.6	0.598	0.27	34	2.617	23.6	80.4
	Ca ₁ -10B	43.9	5.4	10.6	40.1	0.0	1.0	2.7	2.5	0.598	0.22	35.8	2.685	23.1	87.1
	C30N5	31.9	Valeurs intermédiaires				0.9	0.9	1.0	0.543	0.35	17.6	2,53-2,73		82.5
	C20N15	33.9	5.0	29.0	17.9	14.3	0.6	1.0	0.9	0.546	0.41	15.2			67.3
	C10N25	32.9	4.9	29.6	8.9	23.6	0.3	1.0	0.9	0.551	0.44	14.5		n.a	n.a
sodique	Ca0.25-0B	59.8	11.5	0.0	9.0	19.7	0.3	5.2	2.5	0.609	-	18.8	2.575	25.2	76.2
	Ca0.5-0B	58.2	11.3	0.0	17.5	13.0	0.6	5.1	2.7	0.611	-	21.2	2.618	24.6	73.6
	Ca0.75-0B	56.7	11.4	0.0	25.5	6.4	0.8	5.0	2.8	0.608	-	23.1	2.647	24.2	83.9
	Ca ₁ -0B	54.6	11.2	0.0	34.3	0.0	1.0	4.9	3.1	0.605	-	27	2.733	23.2	93
	B15Na10	64.8	5.9	18.0	0.0	11.3	0.0	2.7	0.5	0.504	0.36	0	2.368 *	27.2*	60.8
	Sodique = densité plus faible et donc V _m plus haute								0.9	0.526	0.65	3.8	2,37-2,63		66.3
								1.5	0.565	0.61	15.4				59.8
	B15Na40	44.7	6.5	13.9	0.0	34.9	0.0	2.2	1.7	0.594	0.37	25.1		2.636 *	24.6*

Mécanique

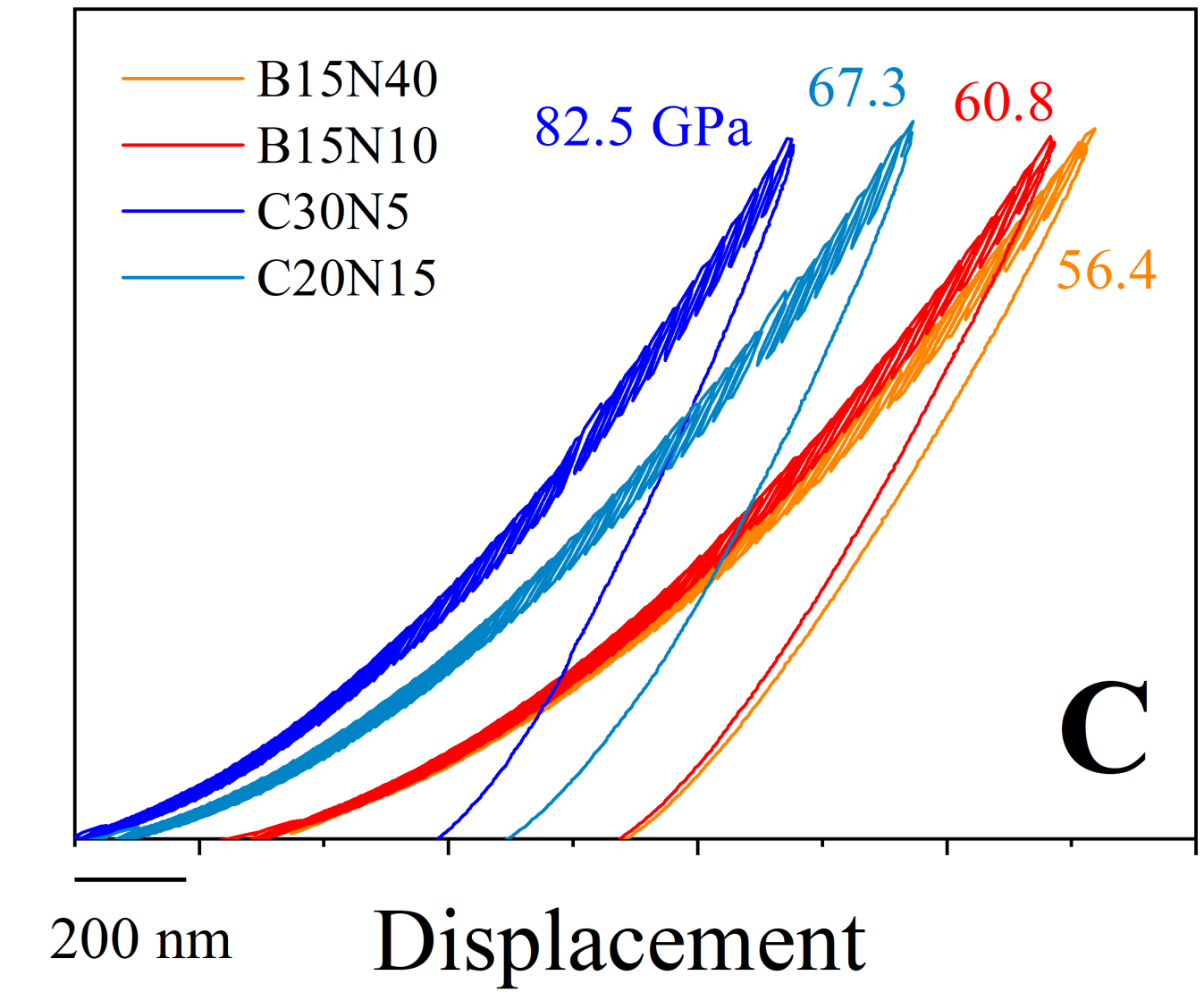
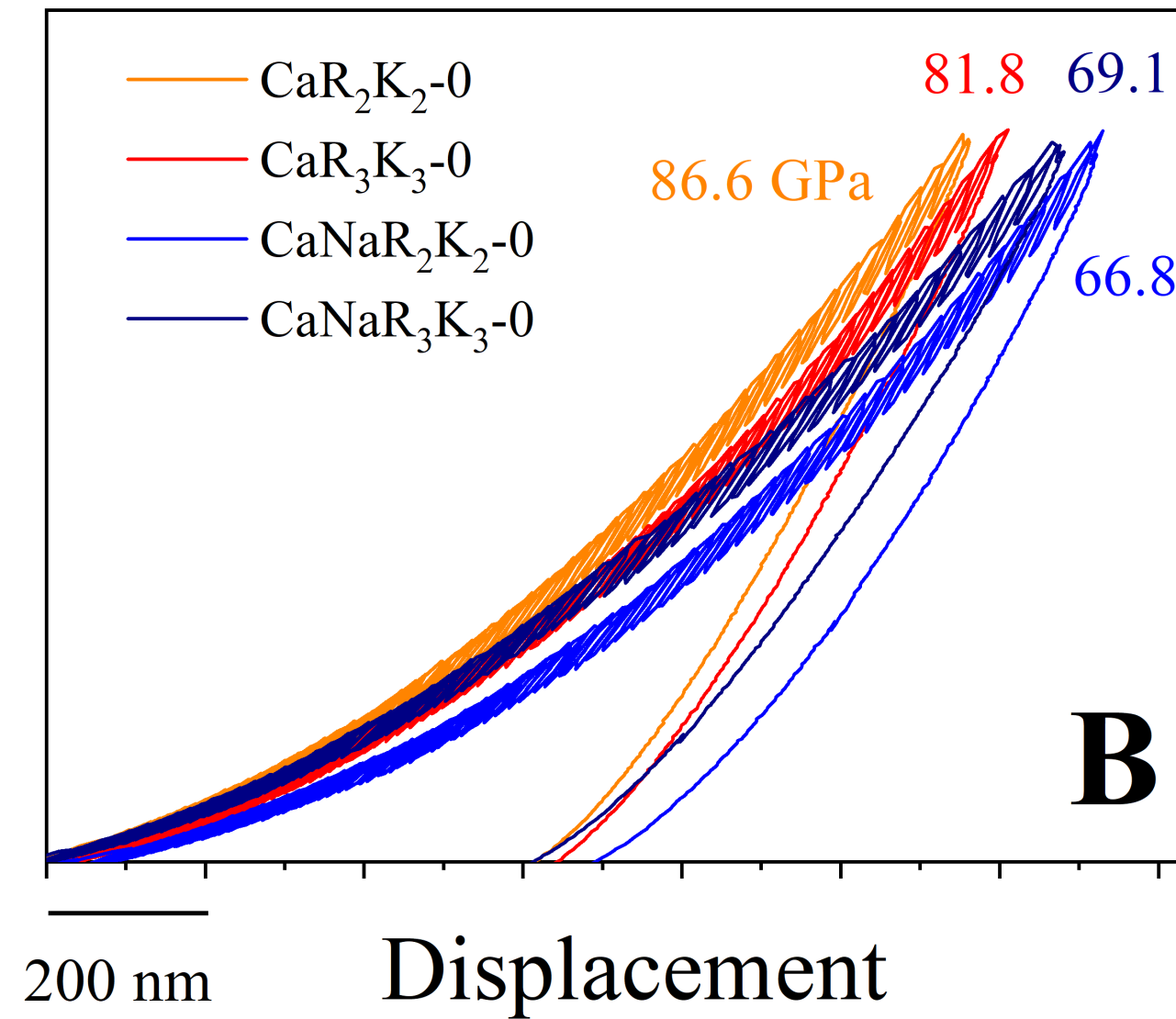
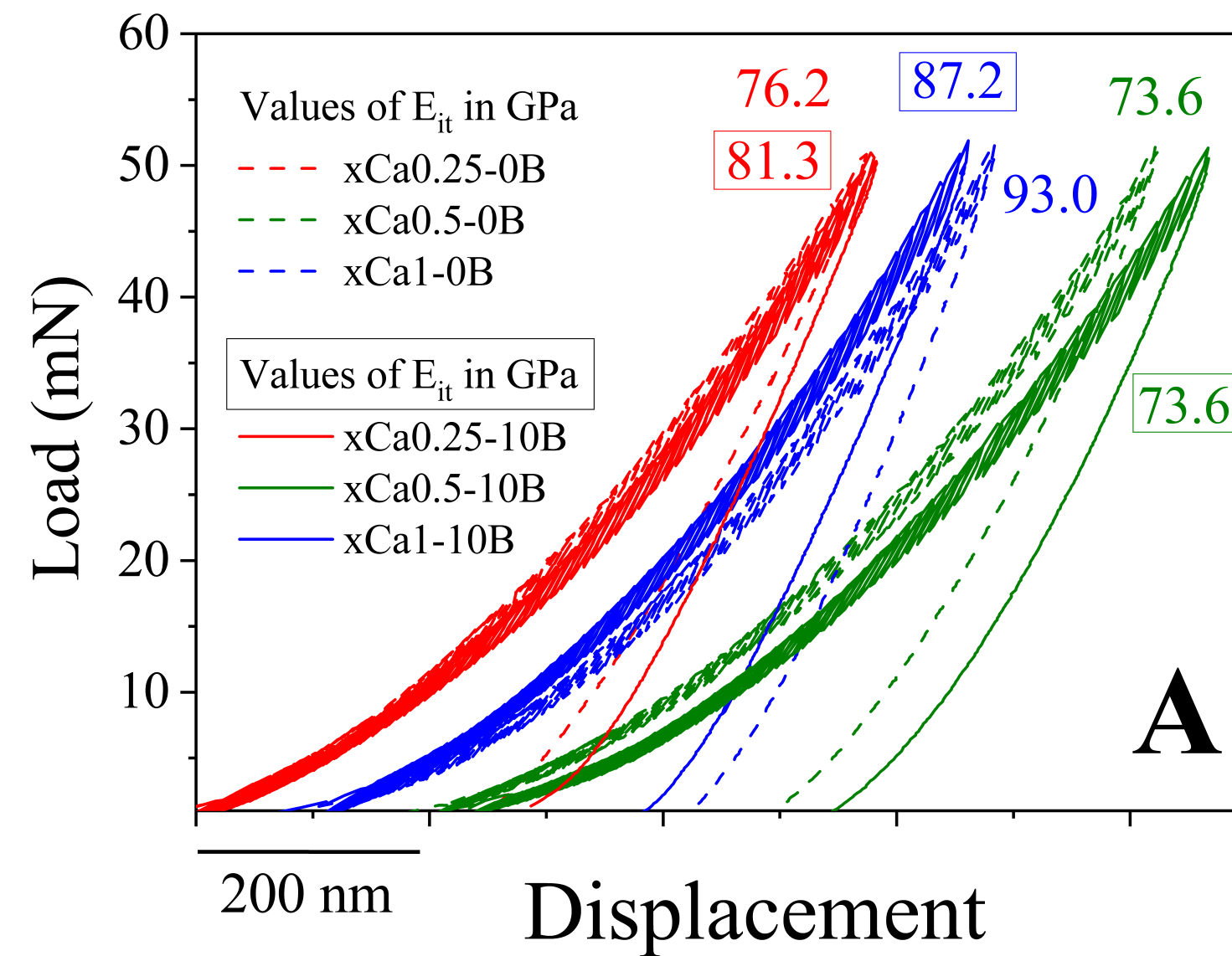


E_{it} varie entre 56,4 GPa et 93 GPa selon la composition

Série calcique = valeur de E_{it} plus haute

Série sodique = valeur de E_{it} plus basse

Mécanique



E_{it} varie entre 56,4 GPa et 93 GPa selon la composition

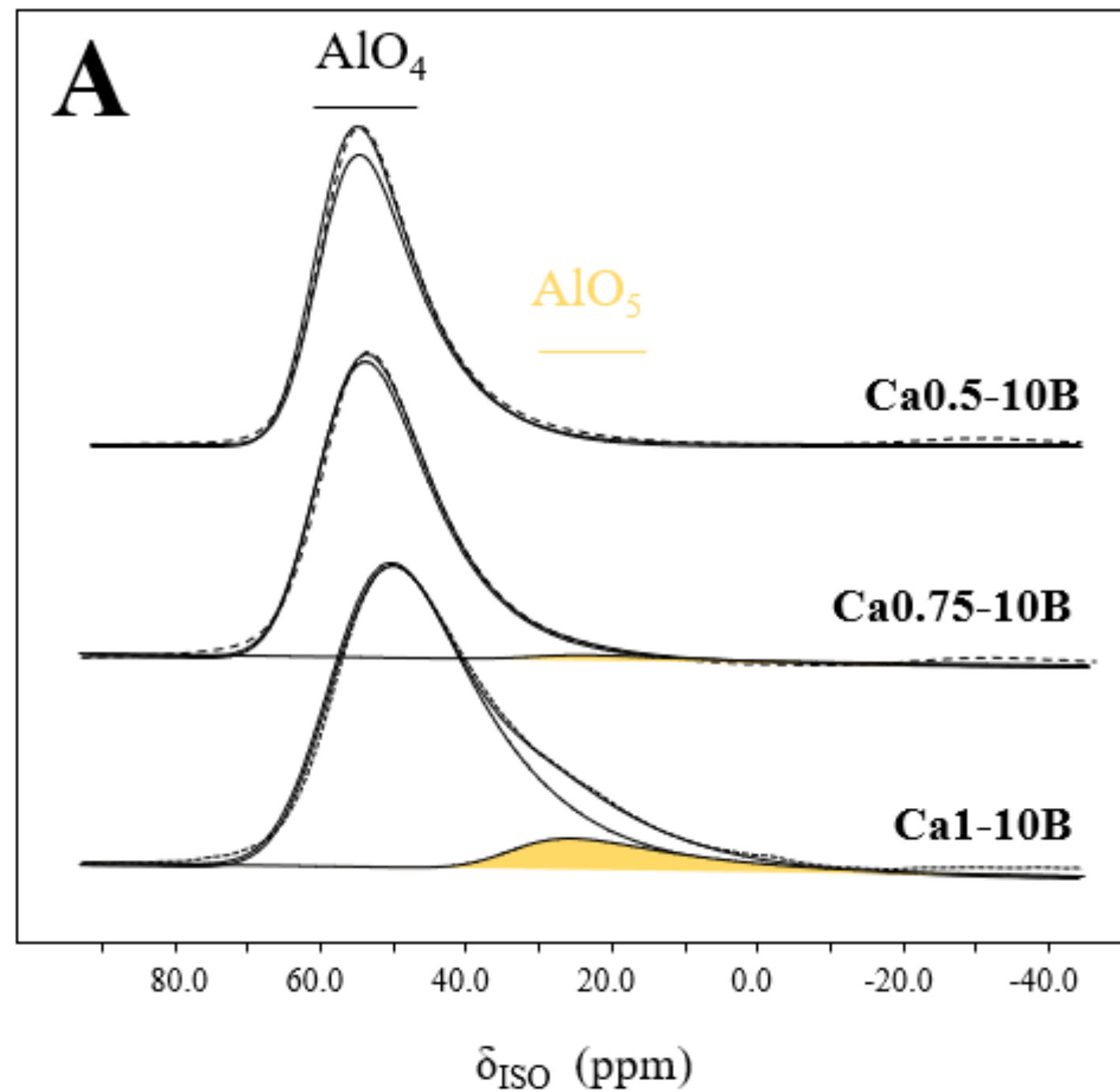
Série calcique = valeur de E_{it} plus haute

Série sodique = valeur de E_{it} plus basse

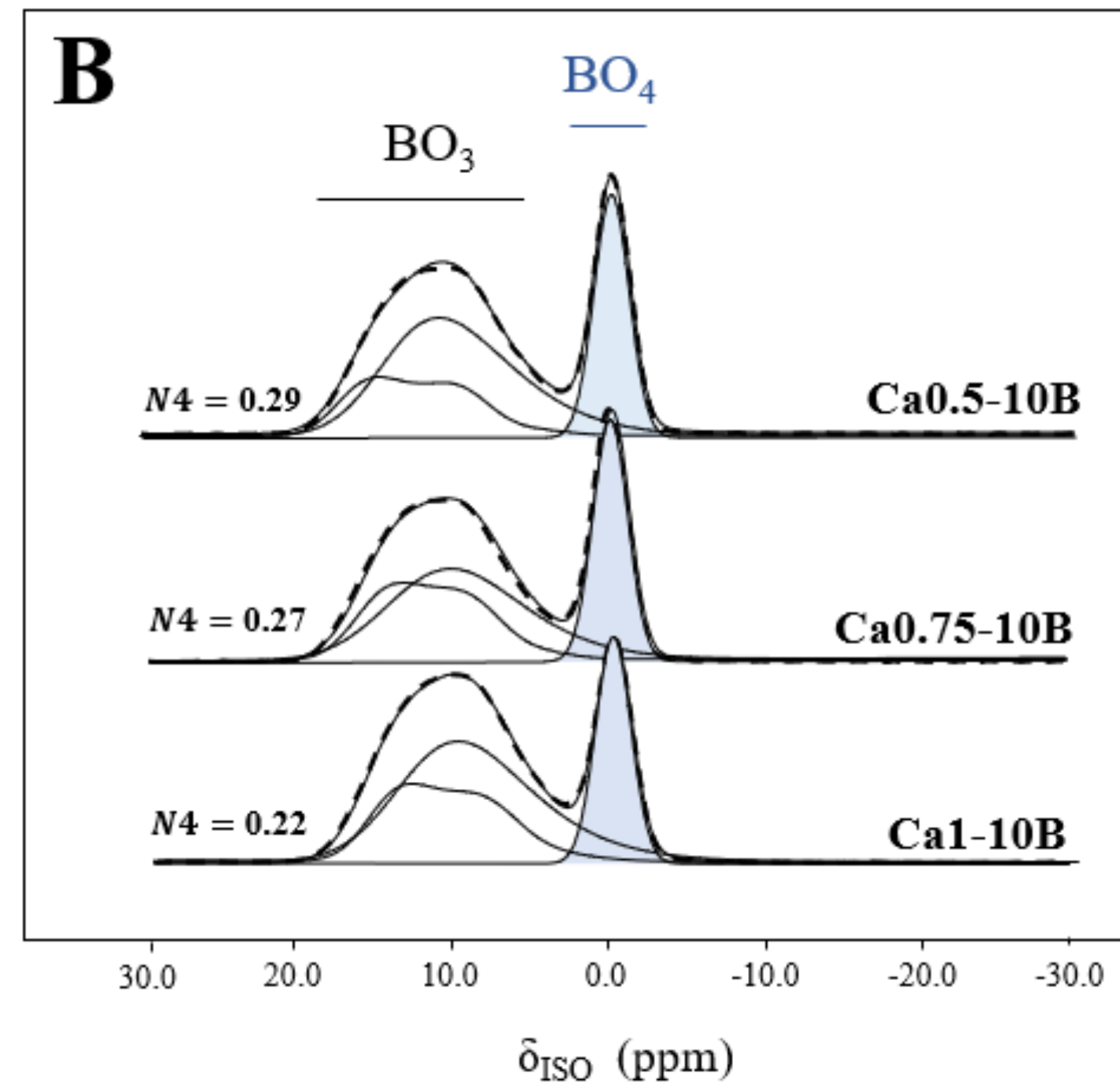
xCa-10B et **xCa-0B** :

Evolution non-linéaire de E_{it} en fonction de xCa

Structure

 ^{27}Al NMR

xCa

 ^{11}B NMR**xCa-10B et xCa-0B :**

- $\text{xCa} < 0,5 \rightarrow \text{AlO}_4$
- $\text{xCa} \geq 0,75 \rightarrow \text{AlO}_5$ jusqu'à $\text{xCa}=1$

CaRnKp : $\rightarrow \text{AlO}_4$ AlO_5 et AlO_6 **xCa-10B :**

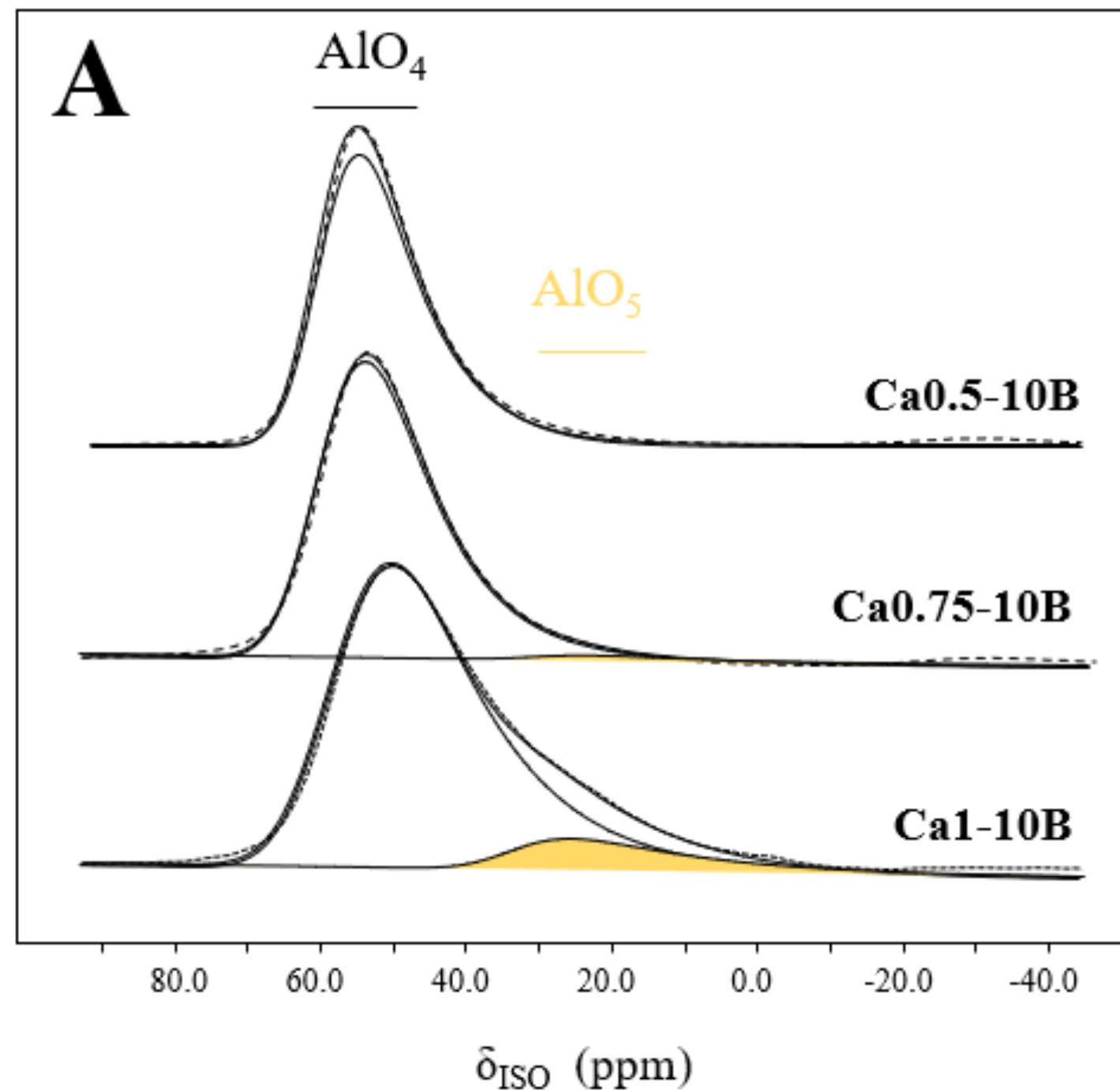
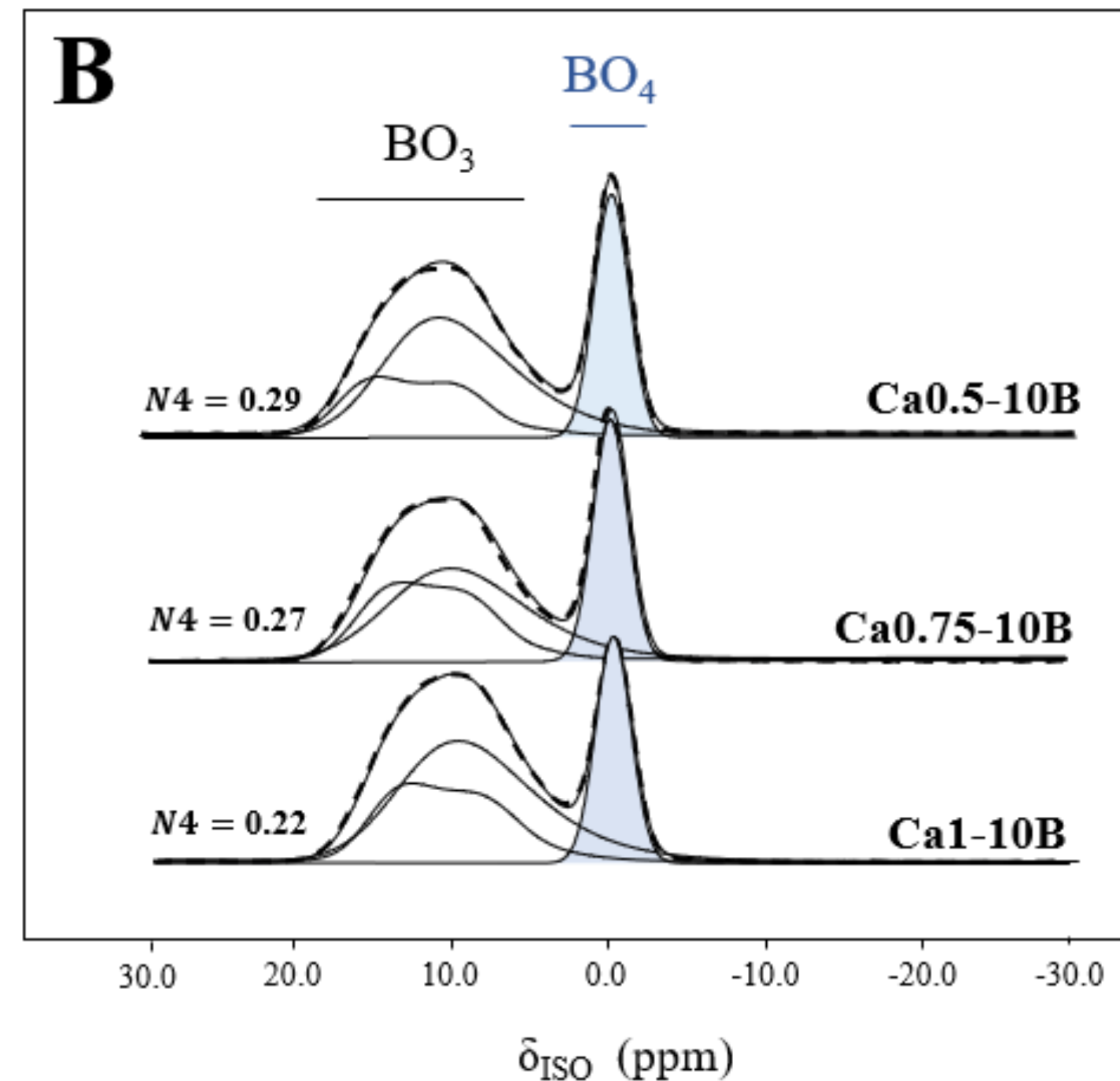
- $N4$ diminue de **0,4 à 0,29** entre $\text{xCa} = 0,25$ et $0,6$

B15Nay : $N4$ entre $0,36$ et $0,65$ **CaNaRnKp** : $N4$ entre $0,17$ et $0,51$

A

B

Structure

 ^{27}Al NMR ^{11}B NMR

xCa

Série sodique : N4 haut avec seulement de l' AlO_4 Série calcique : N4 faible avec la présence d' AlO_4 , AlO_5 et légèrement d' AlO_6

Série mélange alcalin / alcalino-terreux : Évolution transitoire

xCa-10B et xCa-0B :

- $\text{xCa} < 0,5 \rightarrow \text{AlO}_4$
- $\text{xCa} \geq 0,75 \rightarrow \text{AlO}_5$ jusqu'à $\text{xCa}=1$

CaRnKp : $\rightarrow \text{AlO}_4$ AlO_5 et AlO_6

xCa-10B :

- N4 diminue de **0,4 à 0,29** entre $\text{xCa} = 0,25$ et $0,6$

B15Nay : N4 entre 0,36 et 0,65**CaNaRnKp** : N4 entre 0,17 et 0,51

A

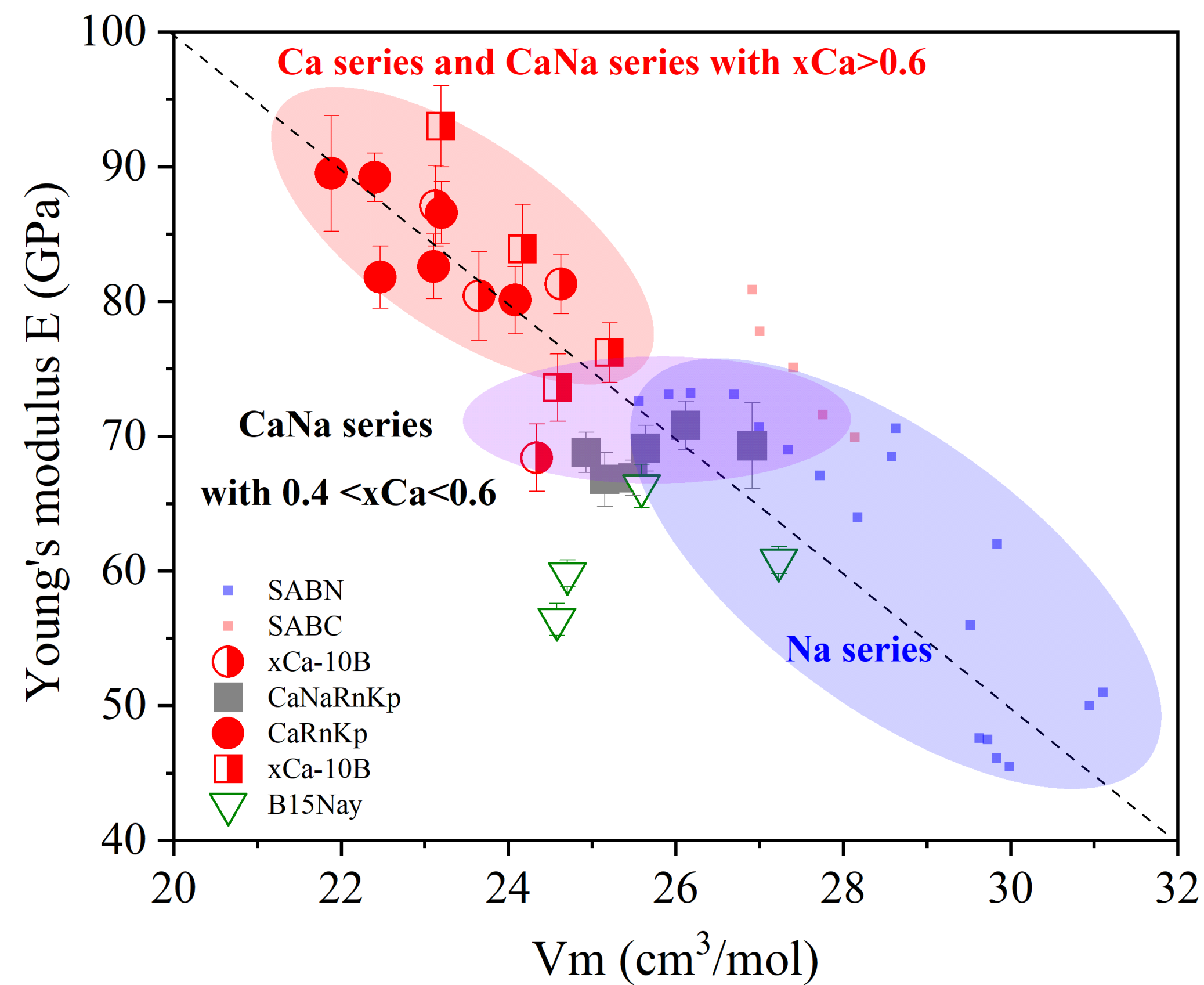
B

Discussion

- * **Opposer les différentes mesures entre elles :**
 - * **Mesure mécanique vs mesure physique**
 - * **Mesure mécanique vs mesure structure**
 - * **Mesure mécanique vs mesure chimique**

Mesure physique vs mesure mécanique

E diminue avec l'augmentation de V_m = Structures plus denses = plus rigides.



Ca^{2+} = ponts NBO – Ca – NBO

1

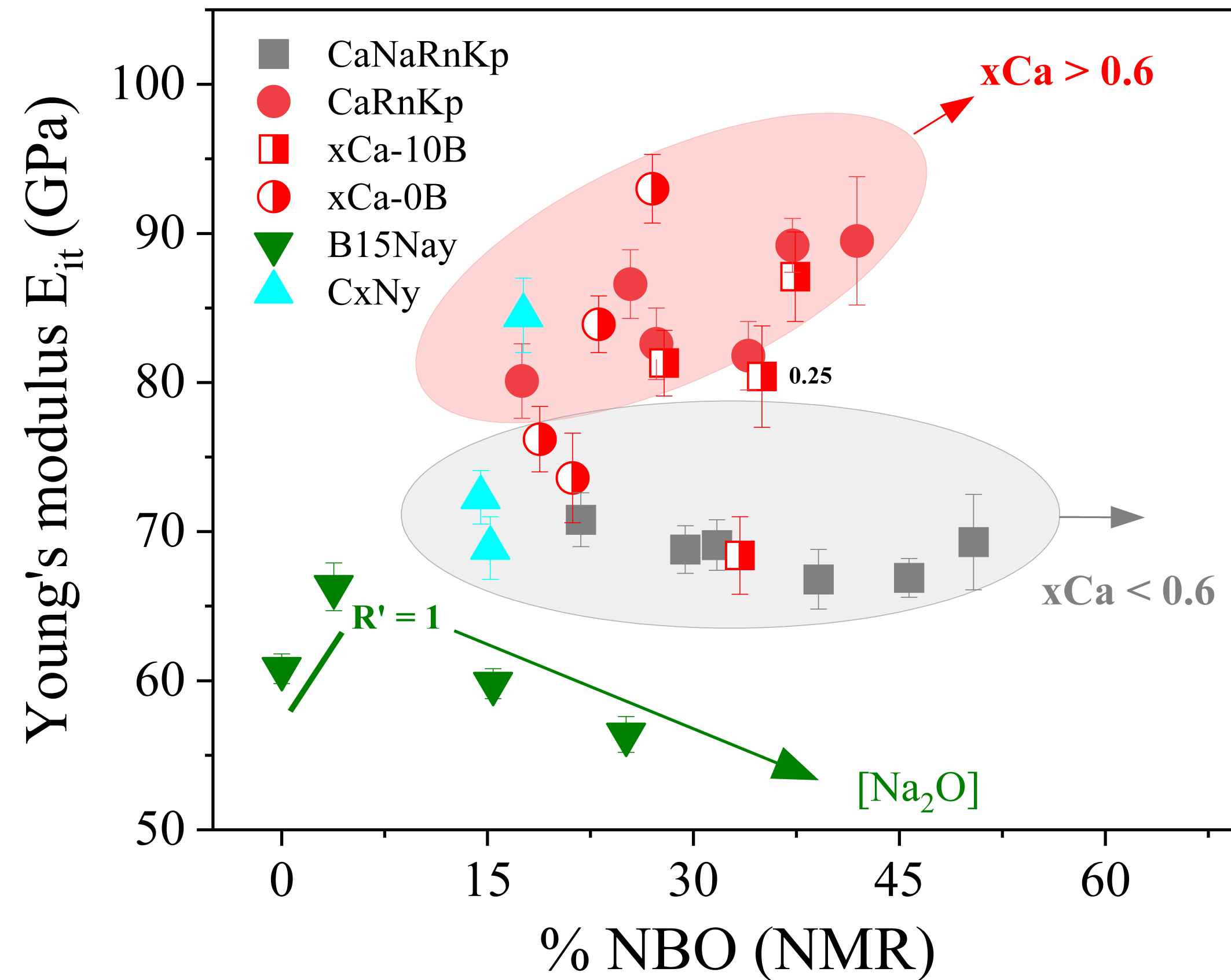
Na^{+} = ponts NBO – Na // NBO

Liaisons Ca–O (400–460 kJ/mol)

2

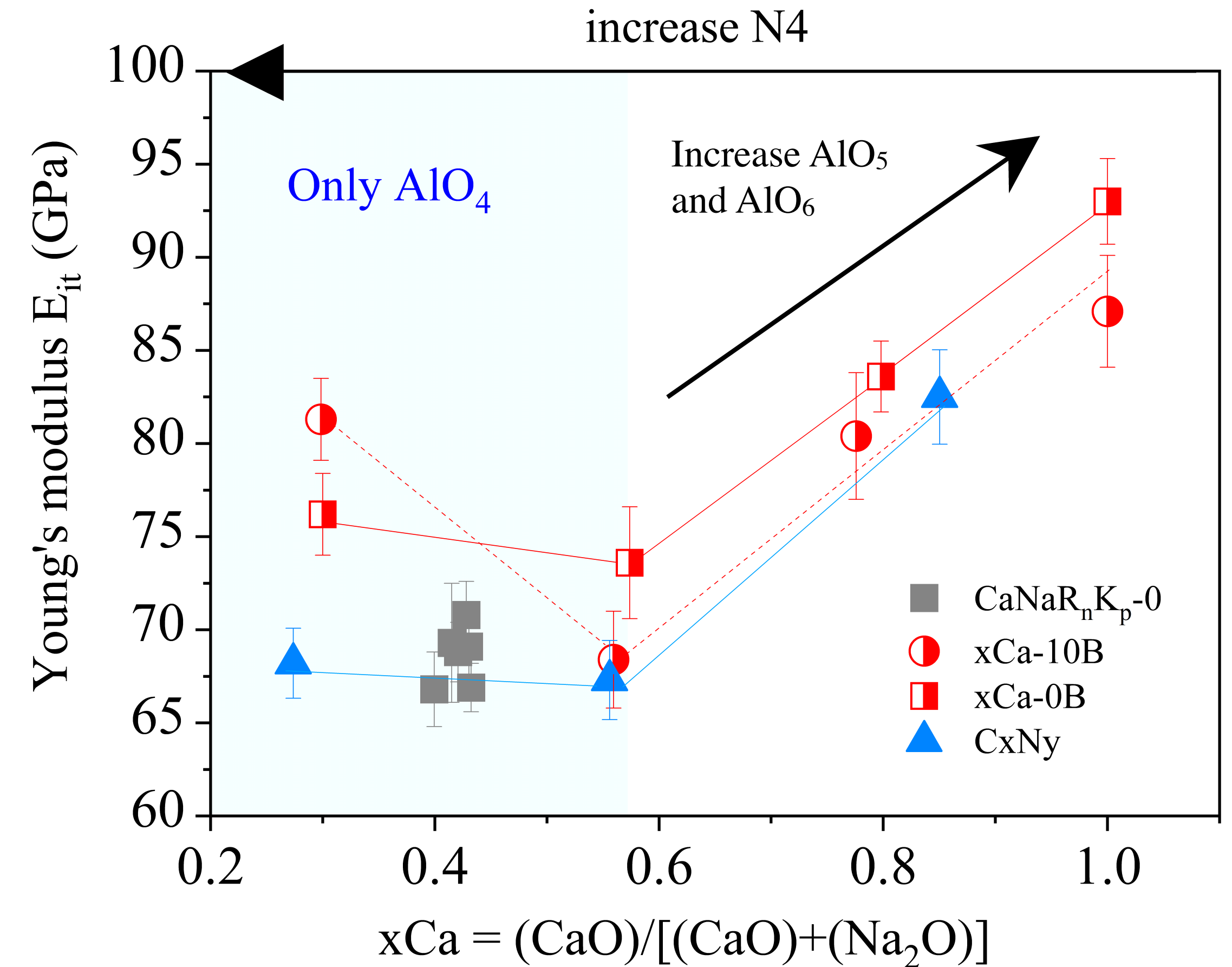
Liaisons Na–O (~260 kJ/mol)

Mesure structurale vs mesure mécanique



La relation entre E_{it} et les NBO dépend du type de modificateur

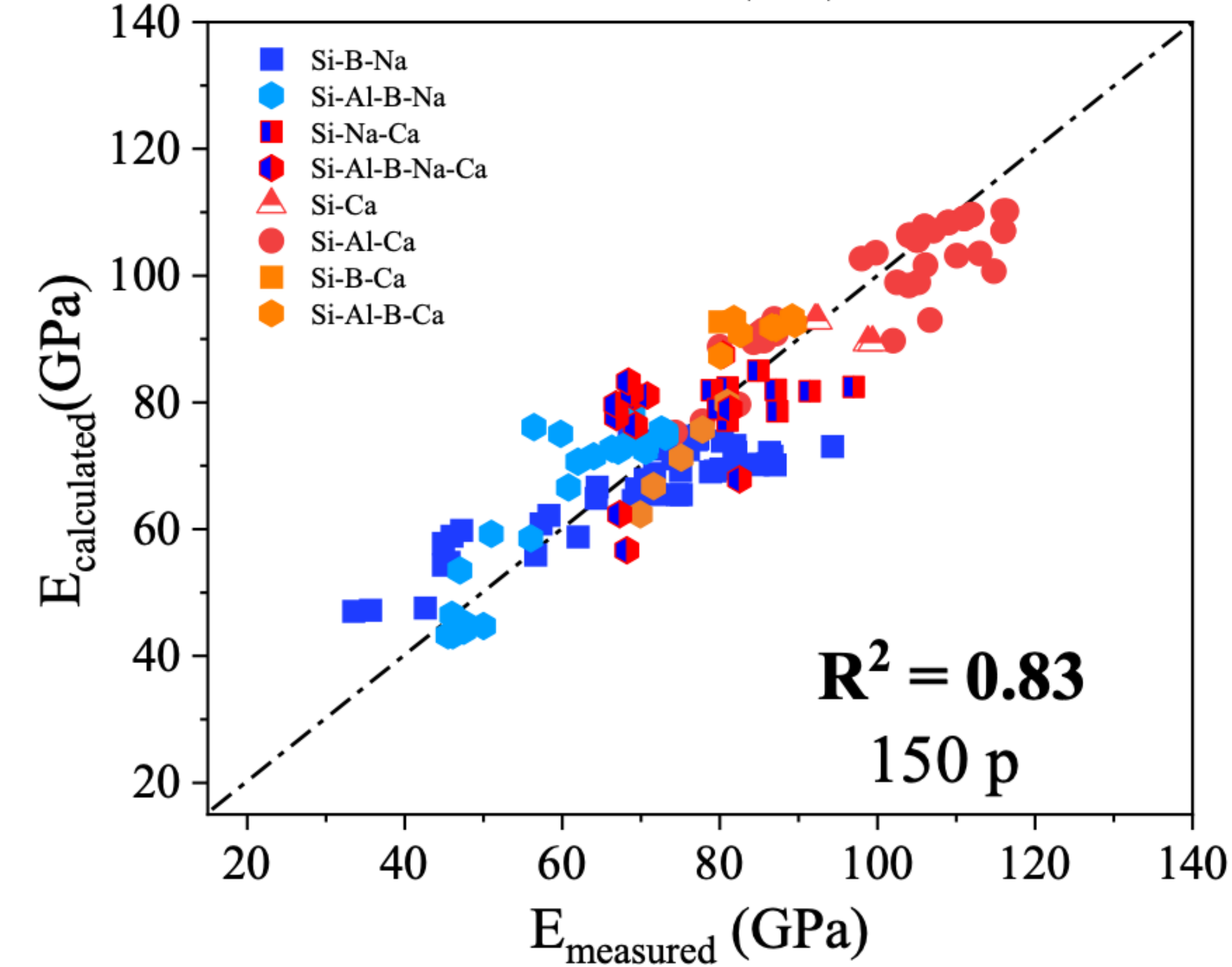
Mesure chimique vs mesure mécanique



Tendance non linéaire dans les verres aluminoborosilicatés

Modèle

$$E_{it} = 195.12 + 2.97 \cdot \text{CaO} + 3.54 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 6.69 \cdot \left(\frac{\text{OB}}{0.01}\right) - 1.70 \cdot V_i + 0.207 \cdot U_0 + 1.85 \cdot G_i$$

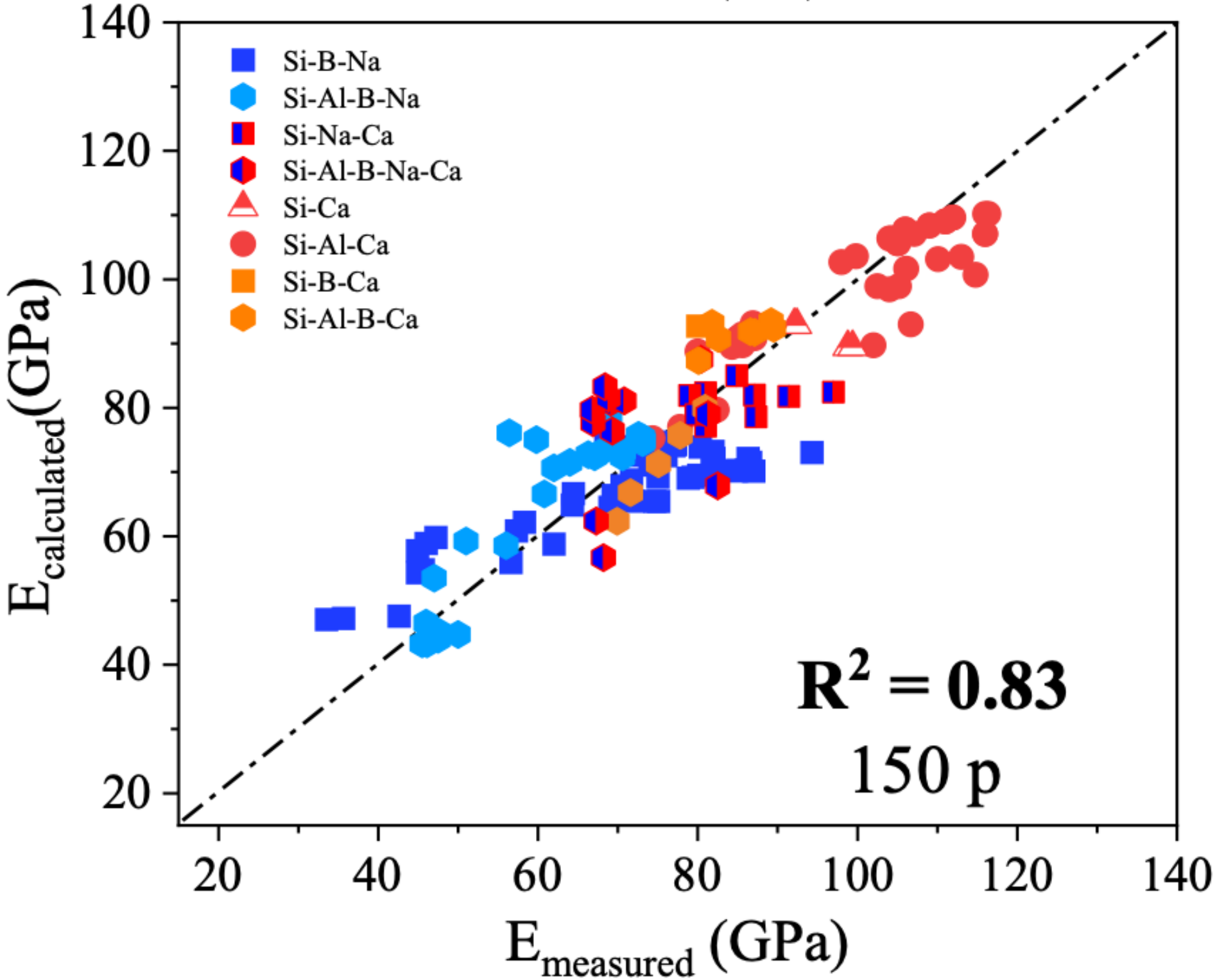


► **Standardisé**

$$E_{it} = 80.2 + 60.51 \cdot Z_{\text{CaO}} + 36.4 \cdot Z_{\text{Na}_2\text{O}} - 2.4 \cdot Z_{V_i} + 13.5 \cdot Z_{U_0} + 22.5 \cdot Z_{G_i} - 50.5 \cdot Z_{\text{OB}}$$

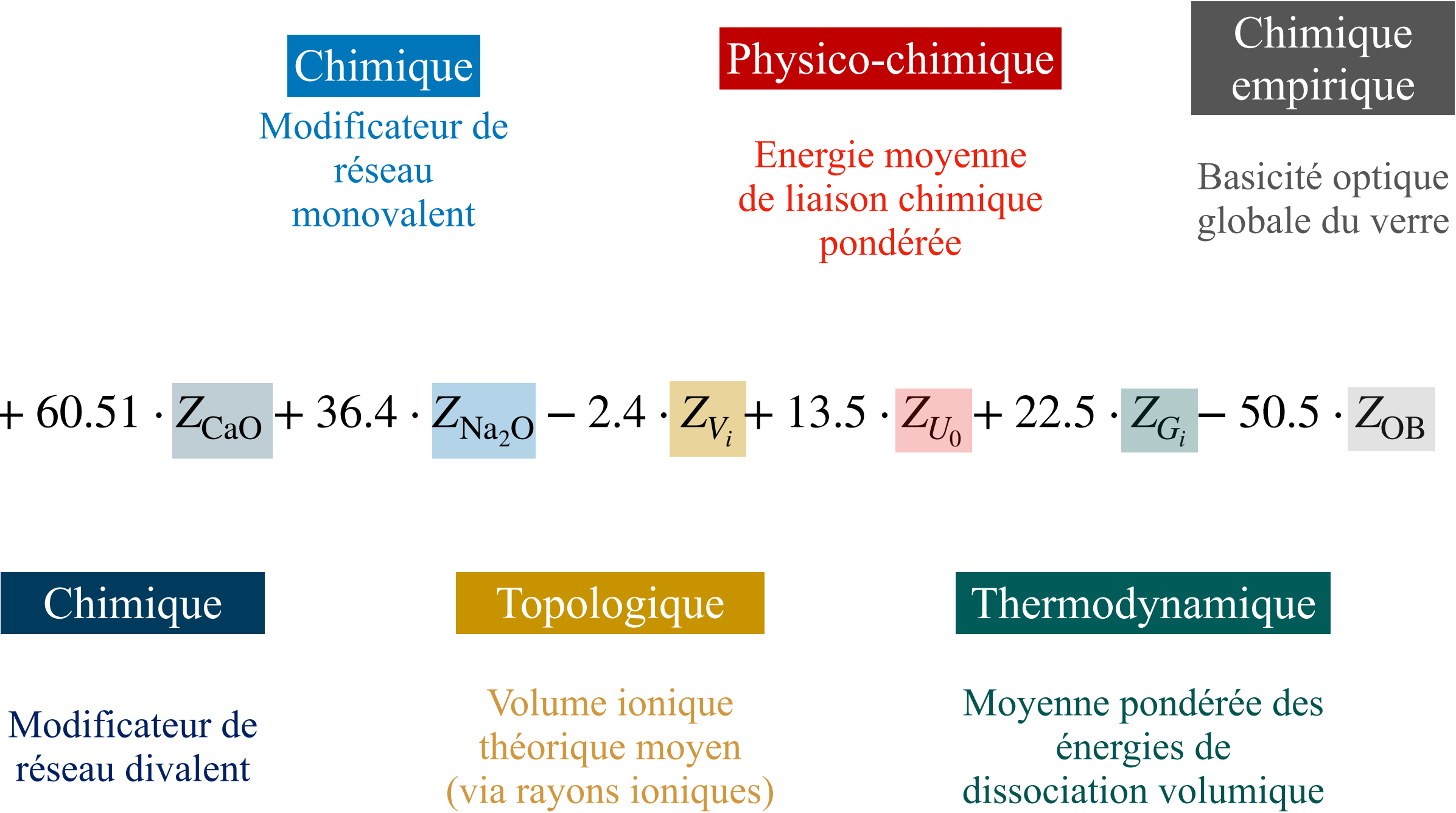
Modèle

$E_{it} = 195.12 + 2.97 \cdot \text{CaO} + 3.54 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 6.69 \cdot \left(\frac{\text{OB}}{0.01}\right) - 1.70 \cdot V_i + 0.207 \cdot U_0 + 1.85 \cdot G_i$



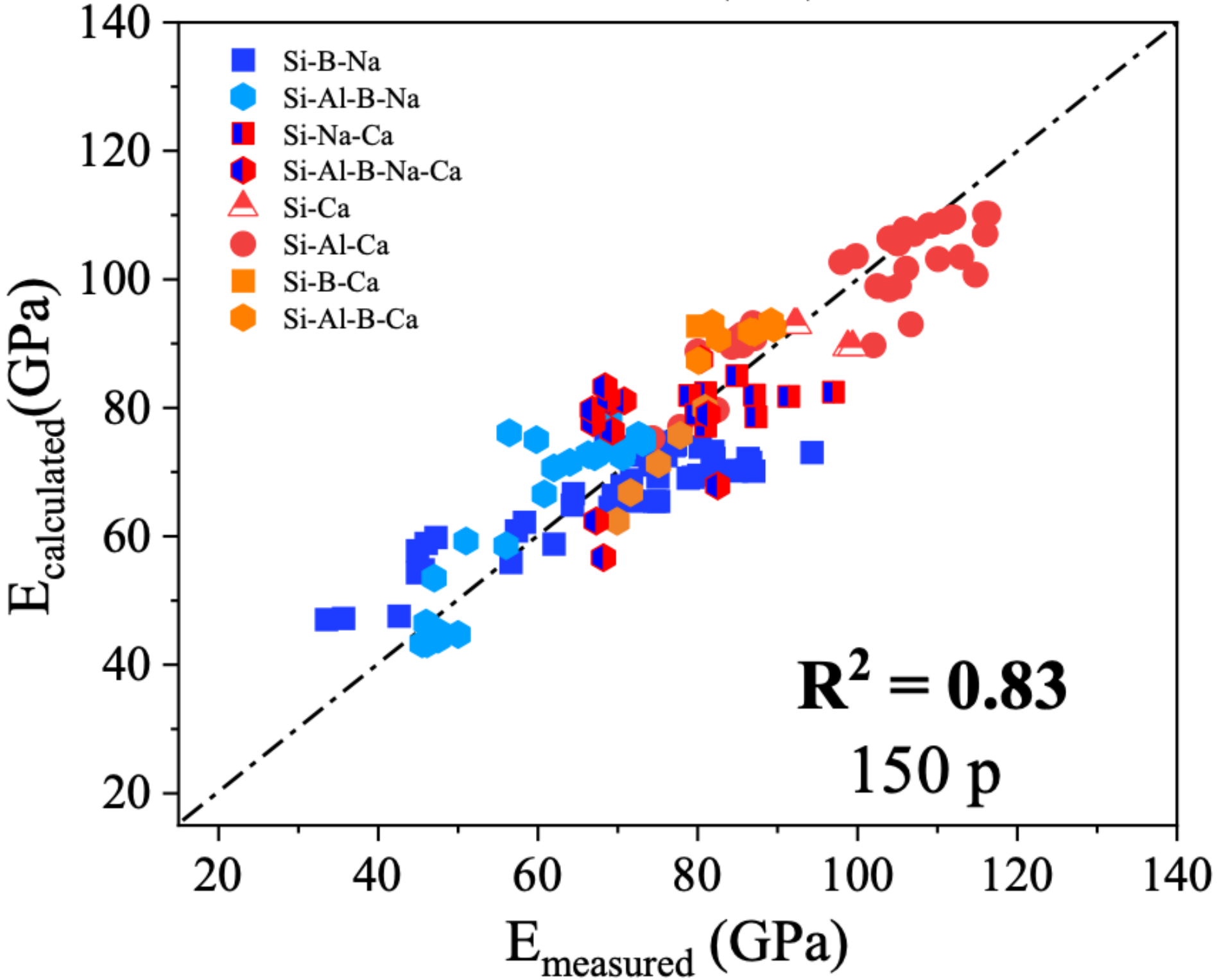
► Standardisé

$E_{it} = 80.2 + 60.51 \cdot Z_{\text{CaO}} + 36.4 \cdot Z_{\text{Na}_2\text{O}} - 2.4 \cdot Z_{V_i} + 13.5 \cdot Z_{U_0} + 22.5 \cdot Z_{G_i} - 50.5 \cdot Z_{\text{OB}}$



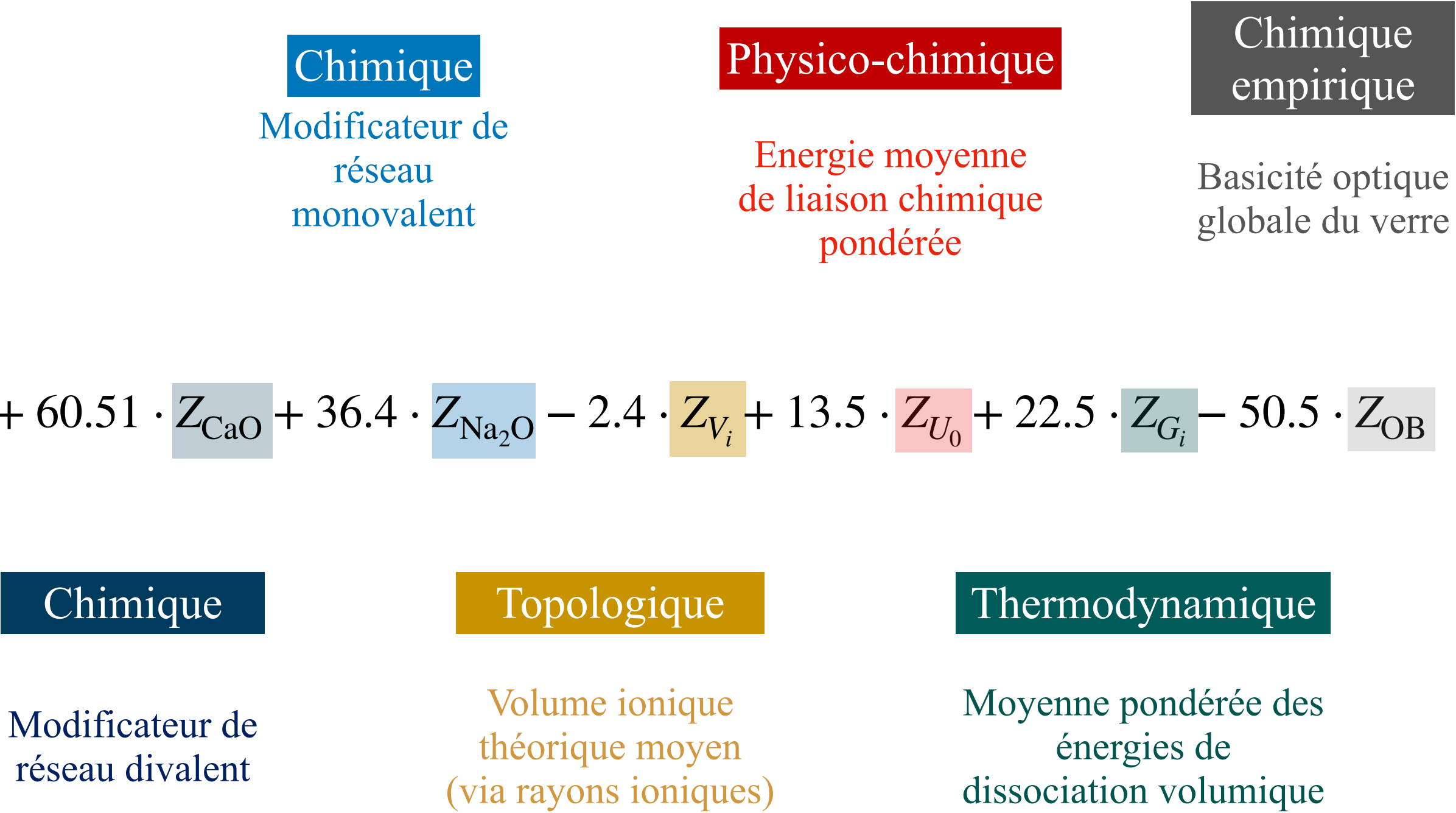
Modèle

$E_{it} = 195.12 + 2.97 \cdot \text{CaO} + 3.54 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 6.69 \cdot \left(\frac{\text{OB}}{0.01}\right) - 1.70 \cdot V_i + 0.207 \cdot U_0 + 1.85 \cdot G_i$



► Standardisé

$E_{it} = 80.2 + 60.51 \cdot Z_{\text{CaO}} + 36.4 \cdot Z_{\text{Na}_2\text{O}} - 2.4 \cdot Z_{V_i} + 13.5 \cdot Z_{U_0} + 22.5 \cdot Z_{G_i} - 50.5 \cdot Z_{\text{OB}}$

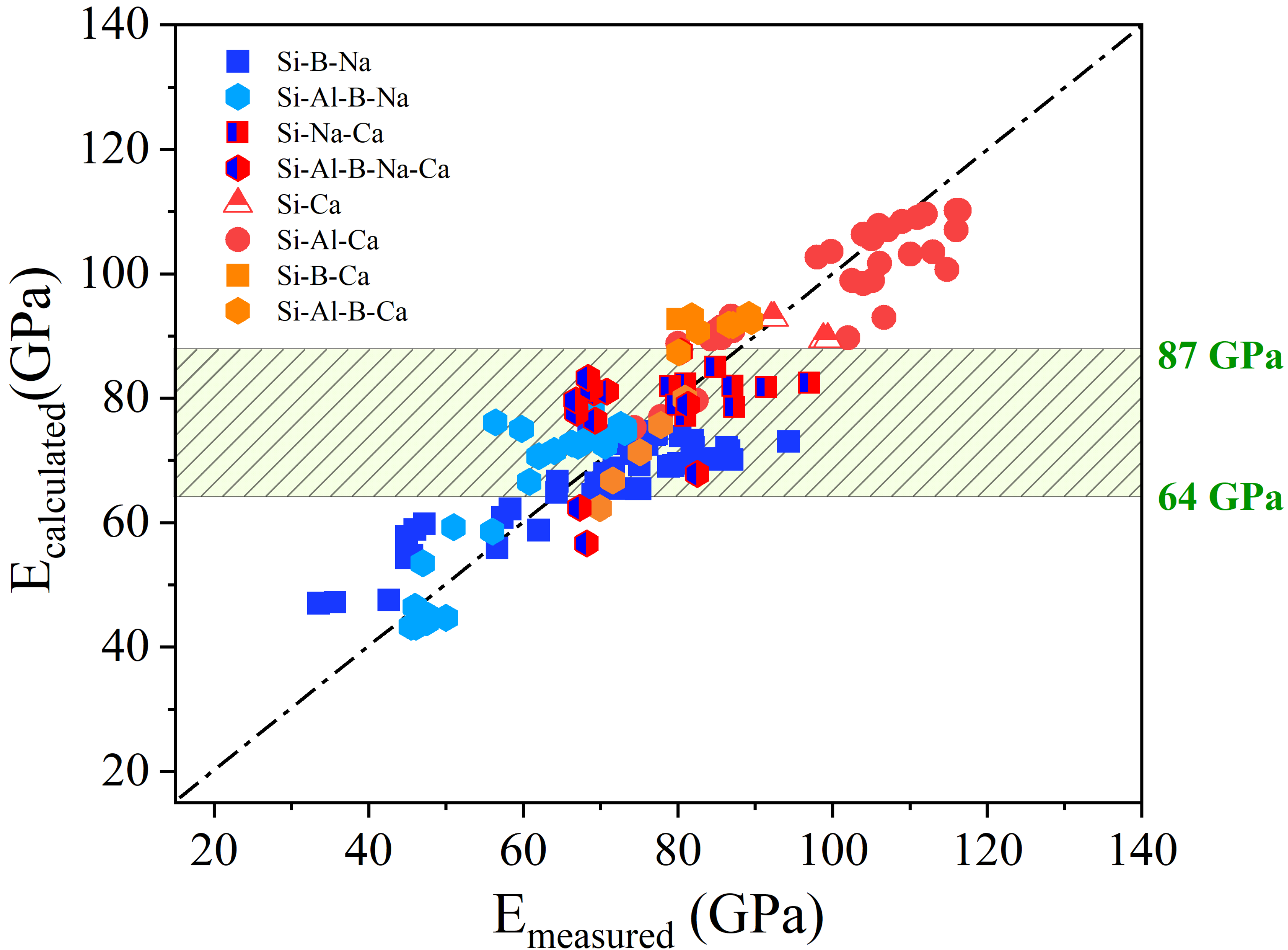
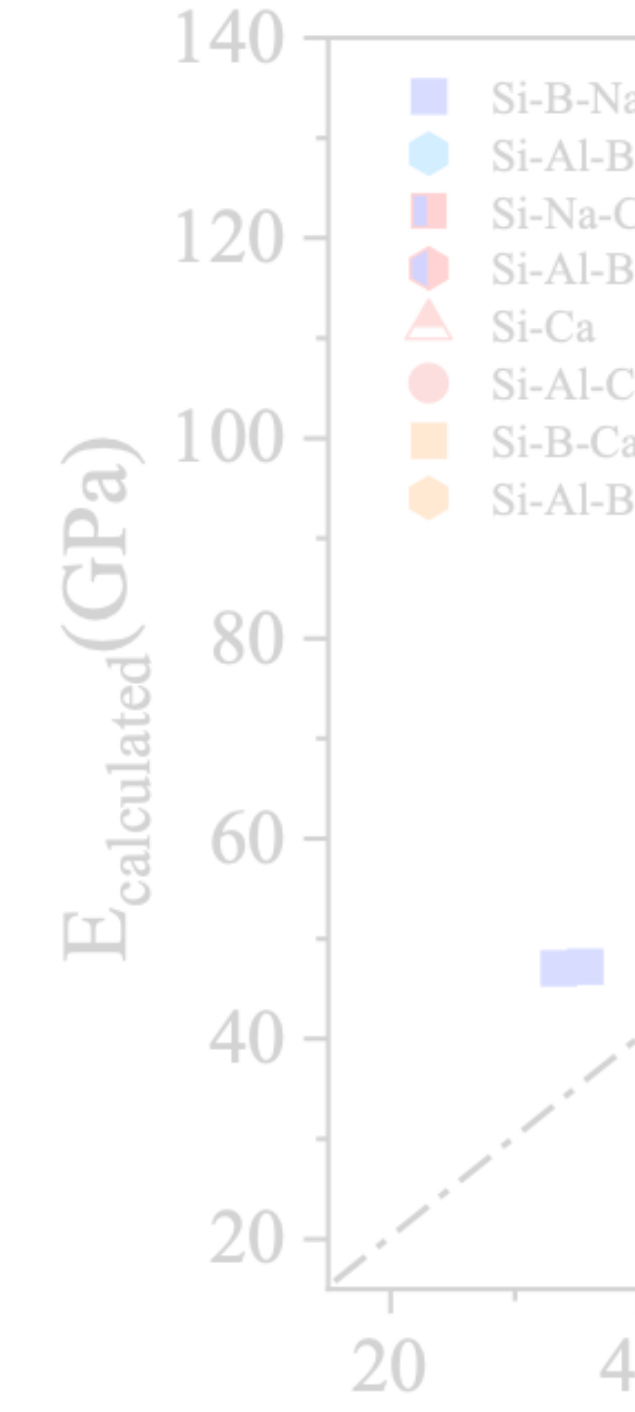


Basé uniquement sur la chimie et la structure, pas de mesure de densité

Robuste statistiquement

Ne prend pas en compte AlO₅ / AlO₆

$E_{it} = 195.12 + 2.97 \cdot \text{CaO}$



Chimique
empirique

Basicité optique
globale du verre

$\gamma_{G_i} = 50.54 \cdot Z_{\text{OB}}$

Structurel-
dynamique

Énergie pondérée
d'association
chimique

Value ok

Basé uniquement

Prend en compte

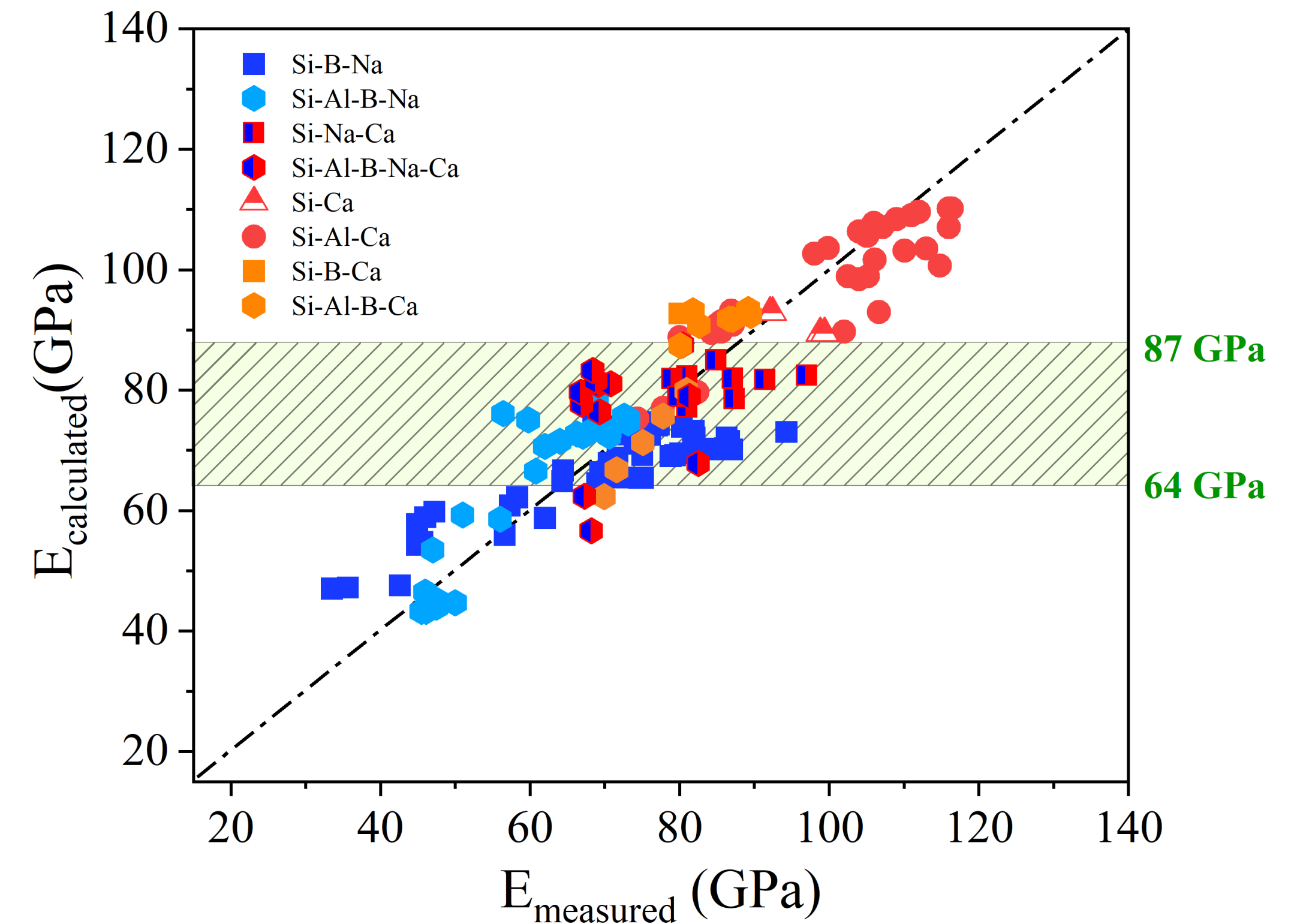
Prédiction du module de Young à partir de la chimie et de la structure

Éviter les essais expérimentaux : économie de temps, d'énergie, de matière

Vitrification = solution durable pour le stockage des déchets nucléaires avec des **applications élargies** : vitrification de métaux et autres déchets industriels

Cohérence énergétique : transition bas carbone sans générer de nouvelles pollutions

Optimisation multi-critères : performance, sécurité, impact environnemental





Merci pour votre attention



1. Énergies de liaison M–O

Liaison	Énergie (kJ/mol)	Références
Si–O	475	Rouxel (2007); Glasser (2019); Januchta (2019)
Al–O (tétra)	515	Glasser (2019); Januchta (2019); Rouxel (2007)
B–O (tri)	470	Varshneya (2013); Smedskjaer (2012)
B–O (tétra)	540	Januchta (2020); Abe et al. (2015)
Ca–O	340	Rouxel (2007); Varshneya (2013)
Na–O	250	Januchta (2019); Rouxel (2007)

2. Estimations empiriques du NBO

Type de verre	NBO estimé	Références
Verre borosilicaté sodique (type Pyrex)	0.40–0.50	Dell (1983); Smedskjaer (2012)
Verre borosilicaté calco-sodique	0.15–0.25	Januchta (2020); Rouxel (2007)
Verre très basique (Na ₂ O > 25 mol%)	0.50–0.60	Hu et al. (2021)
Verre riche en Al ₂ O ₃ (>10 mol%)	< 0.10	Dell (1983); Smedskjaer (2012)

$$\Lambda_{Glass} = \sum \frac{X_i}{\gamma_i} = \sum_i X_i \cdot \Lambda_i$$

où X_i représente la fraction molaire d’oxygène issue de l’oxyde i ,
et γ_i est le paramètre modérateur de basicité, selon les valeurs
tabulées de Rodriguez et al. (Duffy Rodriguez).

$$V_i = \frac{4}{3} \pi N_A (x r_a^3 + y r_b^3)$$

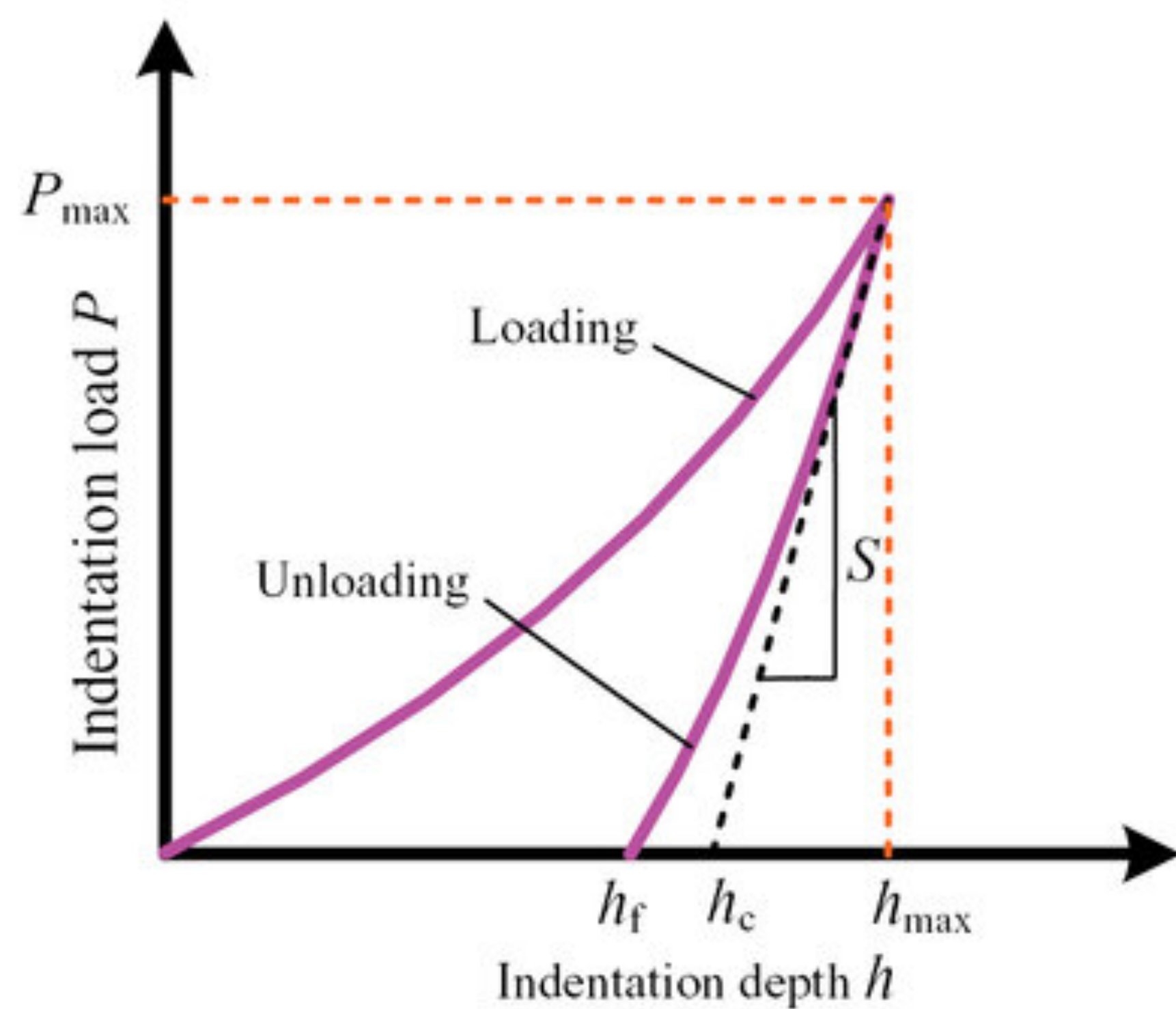
où x et y représentent les coefficients stœchiométriques du
cation M et de l’oxygène O , r_M et r_O sont les rayons ioniques
respectifs exprimés en centimètres, et N_A est la constante
d’Avogadro. Les rayons ioniques utilisés dans ce calcul ont été
systématiquement pris dans les tables de Shannon (1976)

(Shanon 1976)

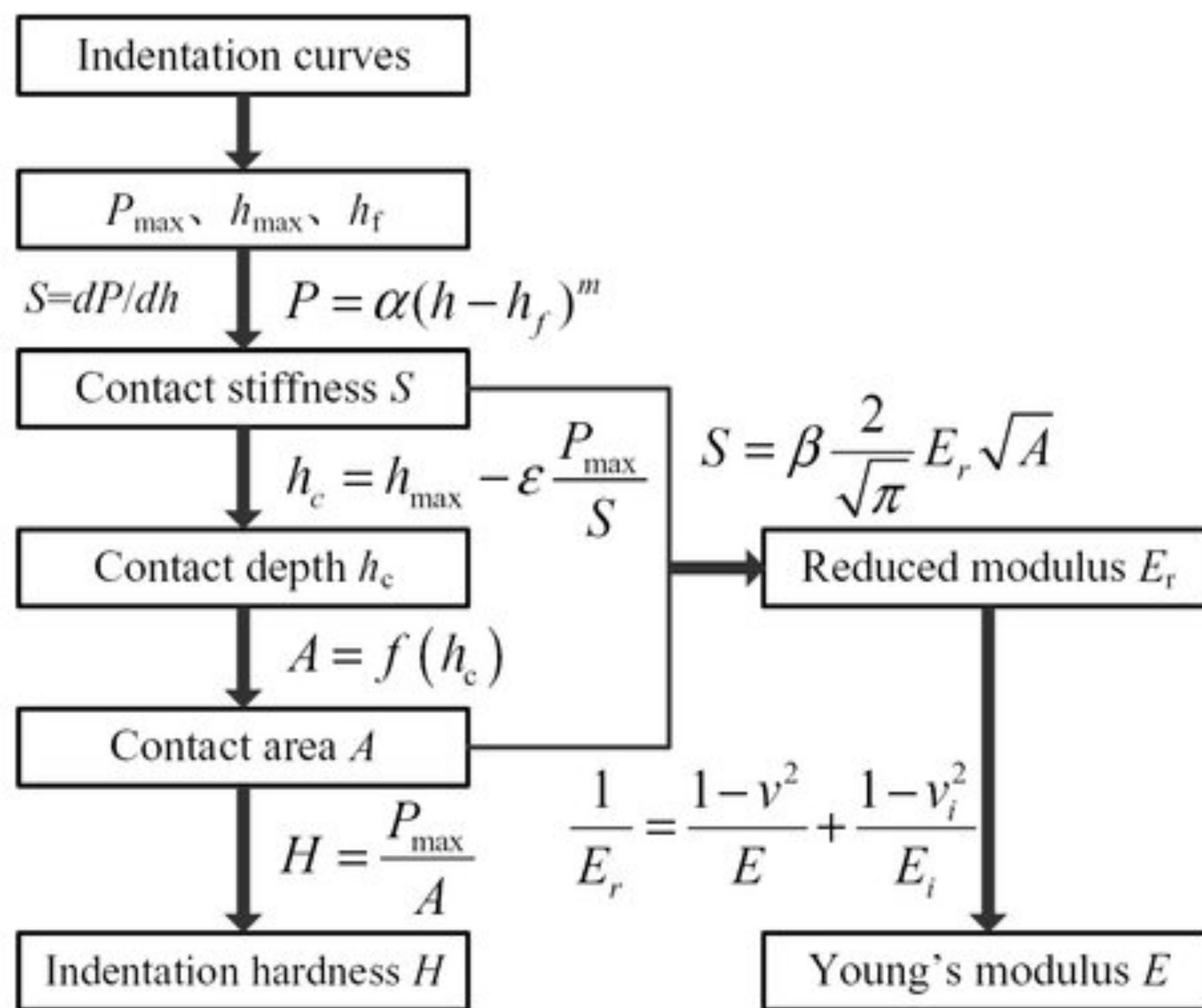
$$G_i \text{kJ/cm}^3 = \frac{\rho_i}{M_i} [X\Delta H_f (\text{M, gas}) + Y\Delta H_f (\text{O, gas}) - \Delta H_f (\text{M}_X\text{O}_Y, \text{crystal}) - (X + Y)RT] \quad (4)$$

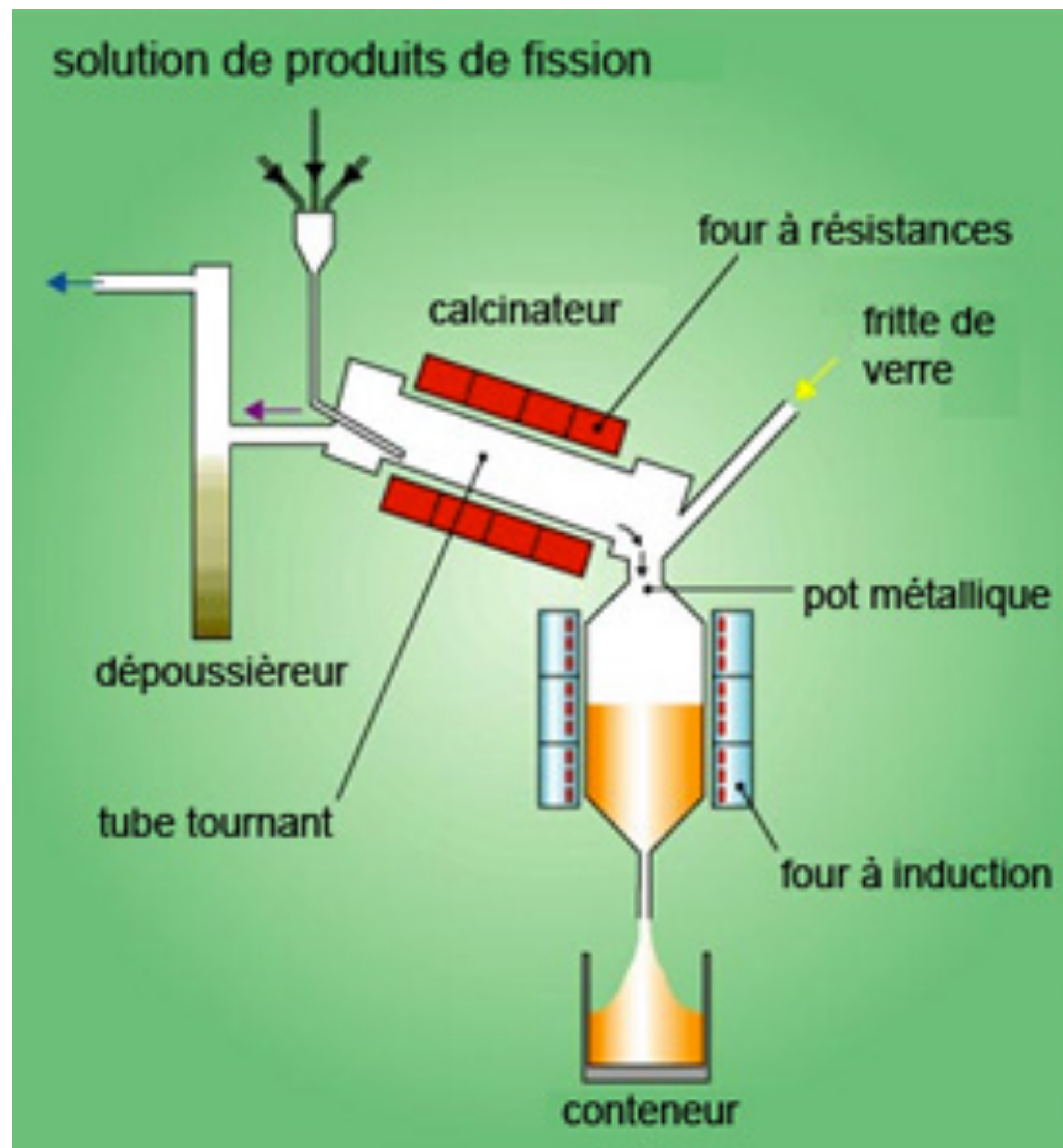
où ρ_i et M_i sont respectivement la densité et la masse molaire de l'oxyde, et ΔH_f les enthalpies molaires de formation à partir des éléments dans leurs états standards.

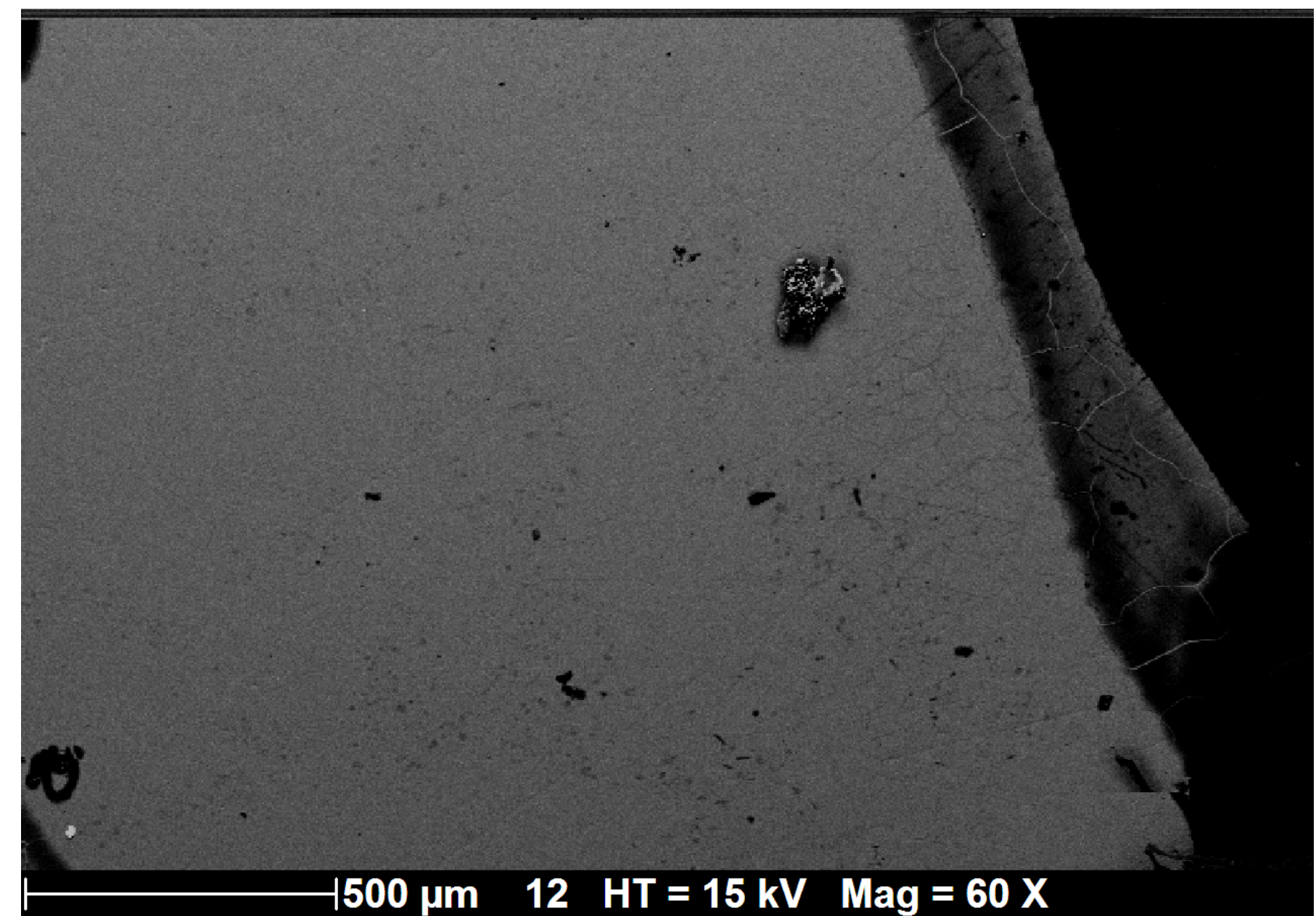
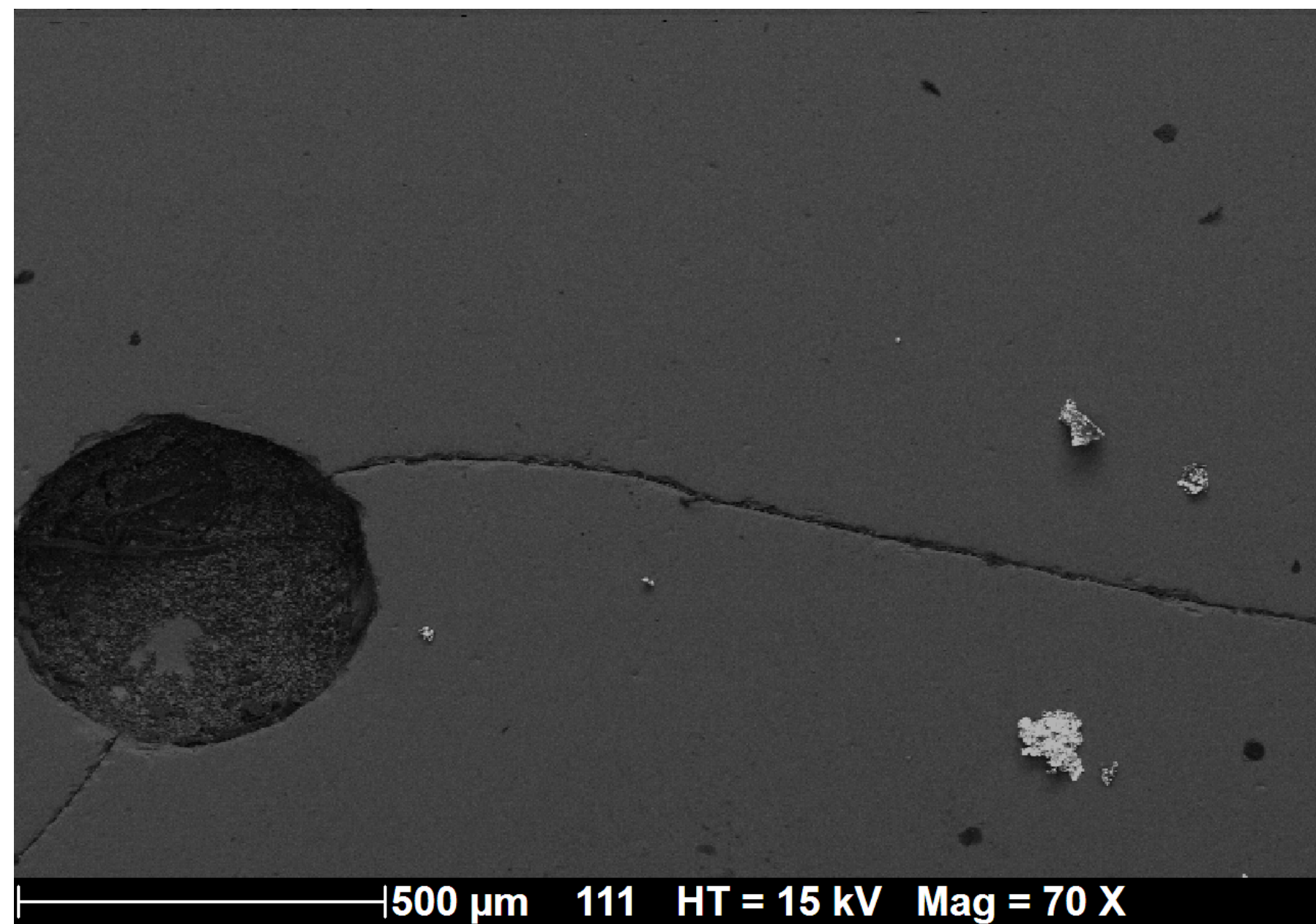
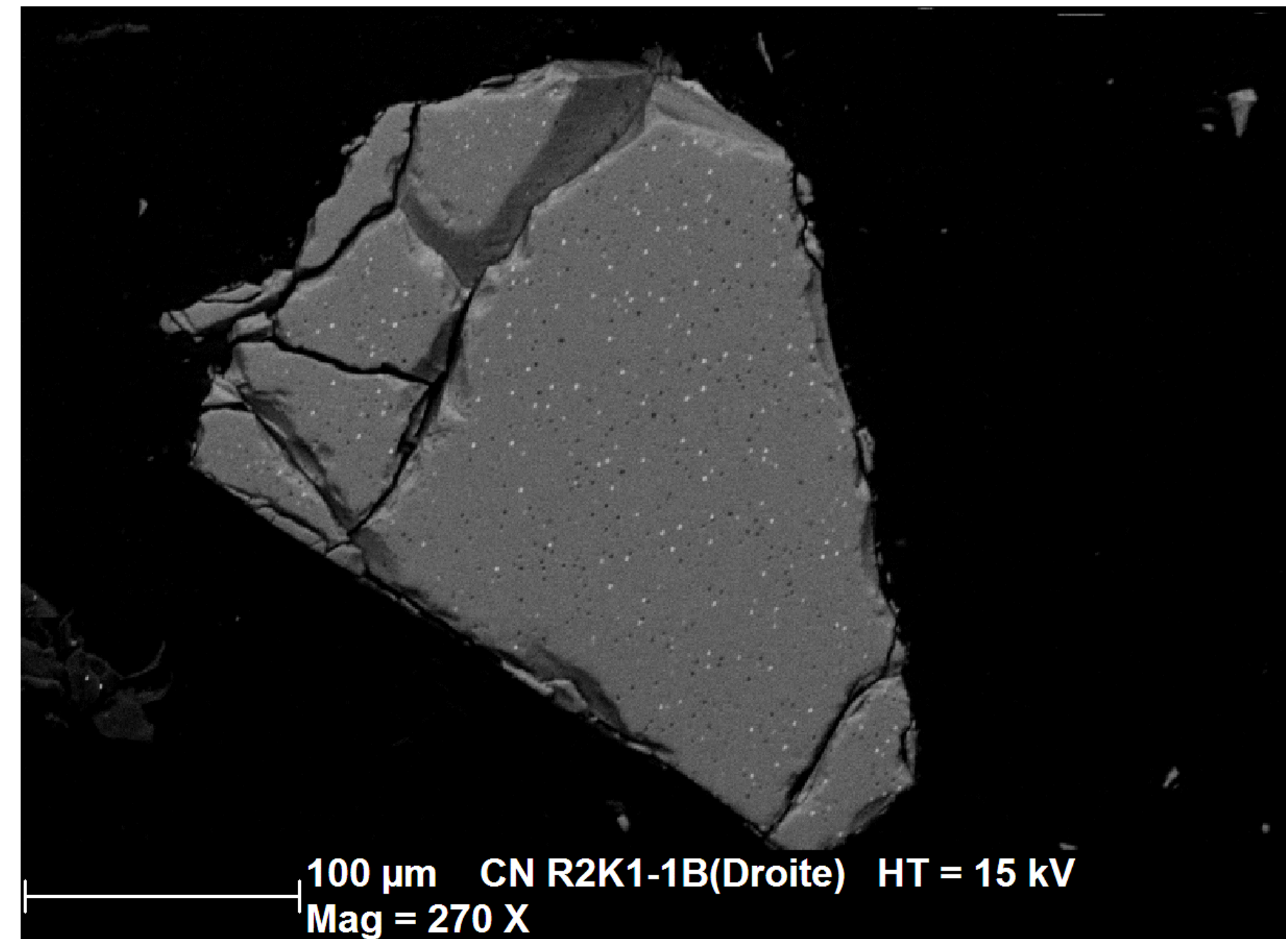
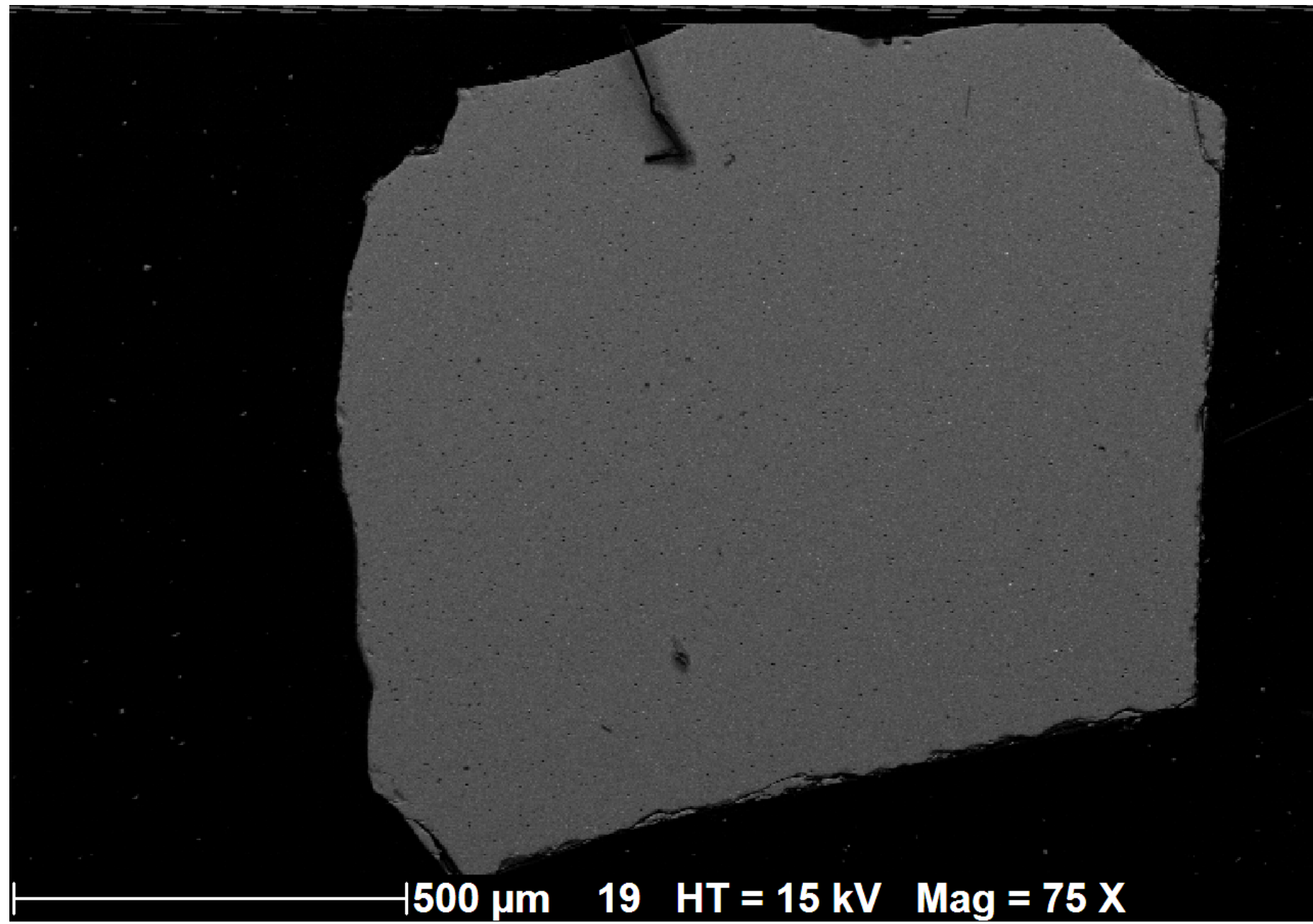
(a)



(b)

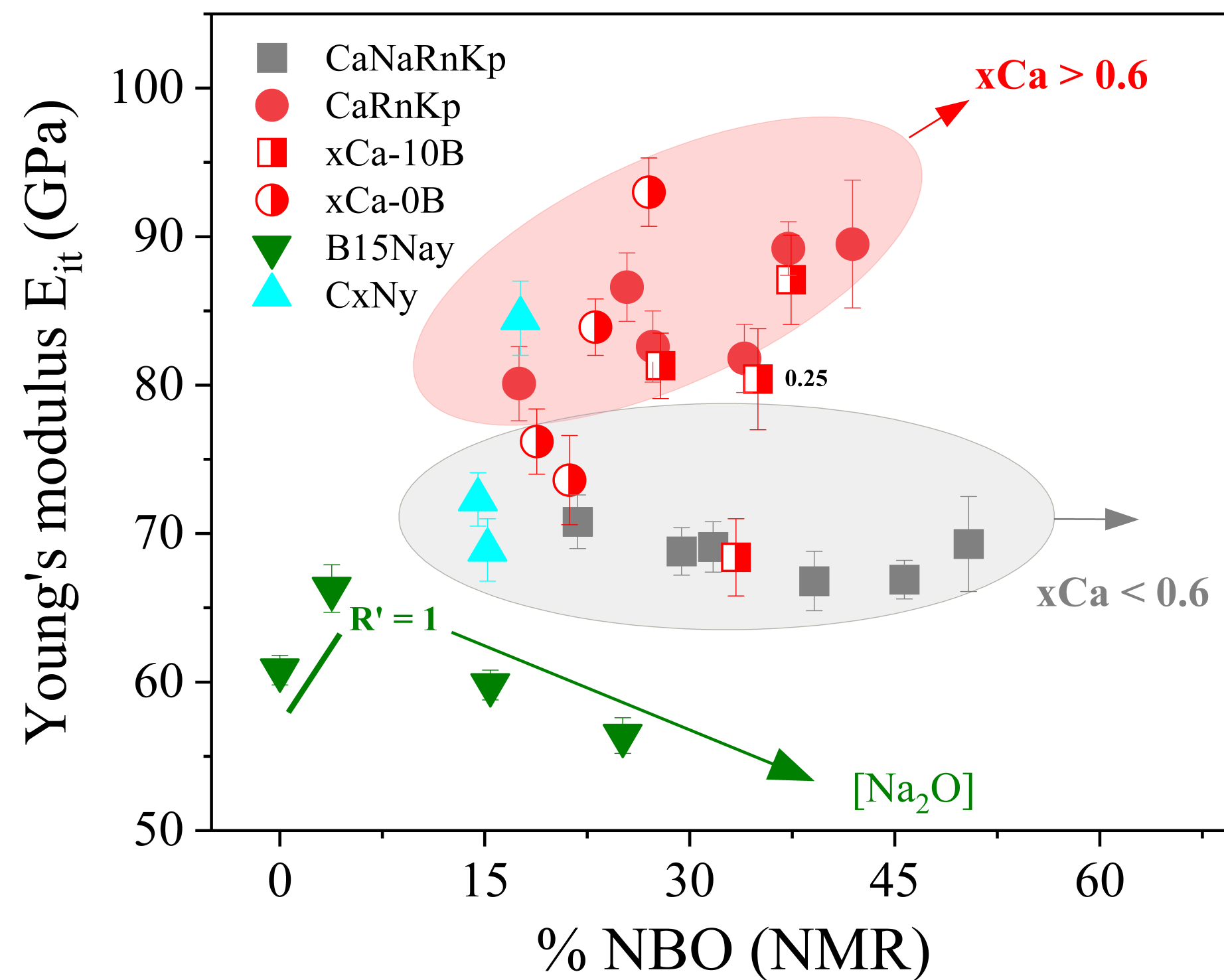






Mesure structurale vs mesure mécanique

La relation entre E_{it} et les NBO dépend du type de modificateur (Na^+ / Ca^{2+})



Verres sodiques

Si R' augmente $\rightarrow Na^+$ = **compensateur** = stabilisation du réseau = E_{it} augmente

Si R' diminue $\rightarrow Na^+$ = **modificateur** = ouverture du réseau = E_{it} augmente

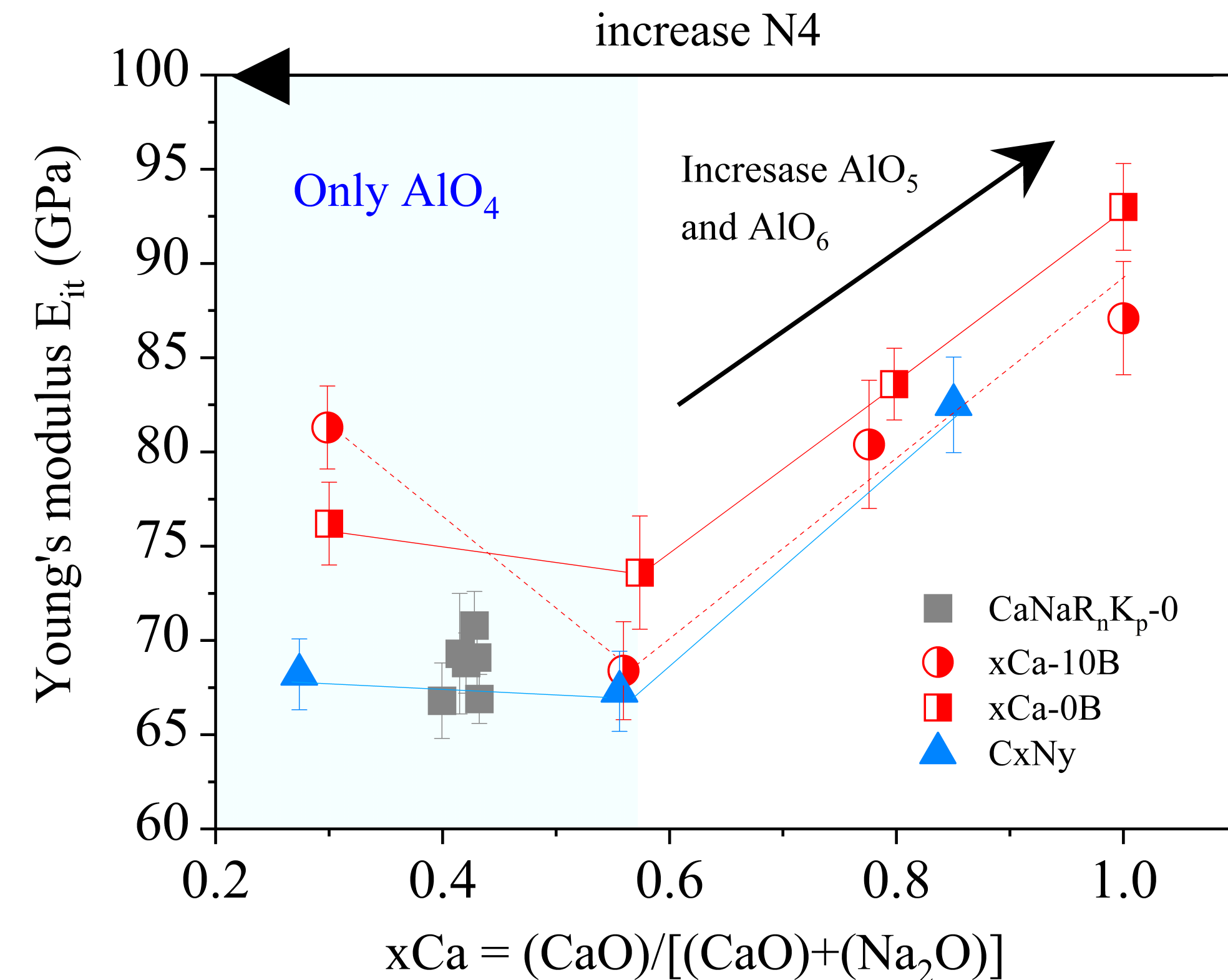
Verres calciques

Ca^{2+} stabilise les NBO : NBO–Ca–NBO = stabilisation du réseau = E_{it} augmente

Compositions intermédiaires ($xCa \approx 0.4–0.6$)

Na^+ compense AlO_4 et Ca^{2+} stabilise NBO = réseau équilibré = $E_{it} \sim$ stable

Mesure chimique vs mesure mécanique



Série sans bore (xCa-0B)

E_{it} diminue de $x\text{Ca} = 0.25$ à 0.6 augmente fortement jusqu'à $x\text{Ca} = 1$

Tendance non linéaire dans les verres aluminoborosilicatés

Région 1 : $x\text{Ca} = 0.25 - 0.6$

Sodium essentiel à la formation de BO_4 rigides

N4 ($\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$) \rightarrow structure plus souple = E_{it} diminue malgré la compaction

Région 2 : $x\text{Ca} > 0.6$

Moins de Na^+ = baisse des compensations des AlO_4 = apparition de AlO_5 / AlO_6 (structures + compactes)

Donc $E_{it} \nearrow$: 1) Compaction via Ca^{2+} 2) Rigidité des structures AlO_5 et AlO_6