

Montpellier



Sommaire

- [08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation](#) (n=37)
- [Index des auteurs](#)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

CM-08-20

GTI : Glass Tool Interaction, un moyen efficace de caractérisation des transferts thermiques et du frottement au cours du contact cyclique verre/moule

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-20

D. Lochegnies, P. Moreau.

TEMPO EA 4542 - Valenciennes (France).

La lubrification des moules pendant la mise en forme du verre permet de contrôler les transferts thermiques afin d'éviter les défauts à la surface du produit final. Elle va également faciliter le chargement des moules et le démoulage de l'article formé. Pour la fabrication de flacons de parfum de luxe, la pratique est de déposer un film de résine sur la surface du moule avant de lancer la fabrication puis de lubrifier régulièrement le moule avec une pâte.

L'Equipe Mise en Forme et Trempe des Verres de Valenciennes possède une plateforme GTI (Glass Tool Interaction) qui est une mini-unité de formage où le verre est fondu, découpé et mise en forme de façon cyclique dans des conditions imposées et contrôlées permettant de reproduire les conditions du procédé industriel (i.e. : température de verre, température des moules, pression, etc...). Chaque cycle de formage est composé d'une étape de pressage du verre chaud par le poinçon instrumenté. Il s'en suit une étape de rotation durant laquelle est mesuré l'effort nécessaire pour actionner le bras de levier du poinçon.

Les travaux présentés concernent des essais pratiqués sur GTI dans des conditions différentes de lubrification, à savoir : un poinçon non revêtu, un poinçon revêtu d'un simple dépôt de résine, un poinçon lubrifié par une pâte lubrifiante utilisée en verrerie ou finalement l'utilisation combinée de la résine et de la pâte.

Concernant les transferts thermiques, à l'aide des relevés de températures dans le poinçon au cours des cycles successifs de formage réalisés durant un essai sur GTI, chaque situation particulière de lubrification sera analysée en termes de transferts thermiques à l'interface verre/poinçon.

Concernant l'étude du frottement verre/moule, à partir de l'effort mesuré lors de la rotation du poinçon pendant chaque cycle de formage sur GTI, il est possible d'estimer une valeur moyenne du coefficient de frottement de Coulomb à l'interface verre/poinçon au cours de l'essai. Pour les différentes conditions de lubrification, les résultats présentés mettront en évidence des situations où il se produit une modification du coefficient de frottement au cours des cycles de mise en forme, des situations où le contraire se produit.

Moreau P., Montoya D., Lochegnies D., Vivier H. (2013). Friction analysis at the glass/tool interface and the lubrication influence during hot forming cycles. *Journal of Engineering Tribology*, 227, pp. 1253-1260, ISSN 1350-6501

AF-08-164

Preparation and characterization of master alloy Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ metallic glasses

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-164

B. Bendjemil.

**LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria
- Annaba (Algérie).**

Preparation and characterization of master alloy Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ metallic glasses

**Badis Bendjemil^{1,2*}, Nassima Seghairi², , Gabriel Lavorato³, Alberto Castellero³,
Franco Vinai⁴, Marcello Baricco³**

¹LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria

²University of 08 mai 1945 Guelma, 24000 Guelma, Algeria

³Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino, Italy

⁴INRIM Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Strada delle Cacce 91 I-10135
Torino, Italy

***Corresponding Author: Badis23@ymail.com**

Abstract

The purpose of this work is the characterization of a master alloy of metal glass based on iron Fe48Cr15Mo14C15B6Y2. Two types of alloys studied B1 which has been prepared by the use of pure element and the other B2 which has been prepared by the use of raw materials. The thermal and structural properties of the samples are measured by a combination of high temperature differential scanning calorimeter (HTDSC), X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). chemical compositions are checked by energy dispersive spectroscopy analysis.

We have seen, according to the results of XRD in combination with the SEM and EDS that there are four crystalline phases are the same for the two alloys B1 and B2 which are carbide (molybdenum iron), carbide (iron chromium), solid α ((Mo Cr) +Fe) and yttrium oxide, it is for this reason, we can say that there is similarity between the two masters alloys. It must be noted after the results of HTDSC that the temperatures of the fusion and solidification of the alloy B2 are higher in comparison with that of the alloy B1. This is due to the homogeneity of the alloy B1 because these elements are pure.

Keywords: Master alloy, Fe-based metallic glasses, High temperature differential scanning calorimeter, Structural characterization, Carbide

CM-08-190

Développement d'optiques moulées multispectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge pour la vision nocturne

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-190

A. Brehault, L. Calvez, X.H. Zhang.

Université de Rennes 1 - équipe verres et céramiques - Rennes (France).

L'objectif de cette étude est de développer des optiques moulables multi-spectrales fonctionnant simultanément dans le visible/proche infrarouge et l'infrarouge thermique entre 8-12 μ m. Seuls deux matériaux connus depuis très longtemps, ZnS et ZnSe, peuvent être envisagés pour la fabrication d'optiques multi-spectrales, même si ces deux matériaux ne couvrent que partiellement ces deux bandes spectrales. Ces matériaux sont fabriqués par CVD (chemical vapor deposition) qui est un procédé long et complexe. Ces matériaux sont ainsi très onéreux et la fabrication d'optiques nécessite l'usinage au diamant monpoint. Ce nouveau verre multispectral permet donc la fusion de ces images complémentaires en réduisant les coûts de production (moulage du matériau), ce qui permet d'envisager de nombreuses nouvelles applications dans les domaines civil et militaire. Les verres de chalcogénures, généralement à base de soufre, de sélénium ou de tellure, se révèlent être de bons candidats puisqu'ils sont connus pour leur propriété de transparence dans le proche infrarouge jusqu'à l'infrarouge lointain.

Parmi les verres de chalcogénures, ce sont les verres à base de soufre qui possèdent la plus grande fenêtre de transparence dans le domaine visible. Des travaux antérieurs ont mis en avant le système $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2 - \text{CsCl}$ pour sa bonne stabilité face à la cristallisation et une grande transparence dans le visible. Cette nouvelle étude présente la possibilité de synthétiser de grands verres homogènes (50mm de diamètre). Les propriétés optiques (transmission, indices de réfraction de 0.6 à 10.4 μ m et l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température), les propriétés thermiques, la moulabilité et les propriétés mécaniques de diverses compositions au sein de ce système seront présentées.

Pour ce type de verre, l'addition du chlorure de césium (qui permet l'extension de la transmission dans le visible) engendre une légère dégradation des propriétés optiques de par sa sensibilité à l'eau. Afin de répondre aux exigences des applications potentielles, la mise en place d'un revêtement protecteur de ZnS par pulvérisation cathodique permet selon nos résultats de résoudre le problème. En effet, une étude de l'évolution des spectres de transmission d'échantillons avec et sans dépôt démontre l'efficacité de cette solution.

CM-08-235

Composites thermoélectriques à base de verres chalcogénures : le rôle de la microstructure et des interfaces

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-235

J.B. Vaney¹, A. Piarristeguy¹, V. Ohorodniichuk², C. Candolfi³, J. Carreaud⁴, E.B. Lopes⁵, G. Delaizir⁴, B. Lenoir², A. Pradel¹.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Institut Jean Lamour - Nancy (France), ³Institut Jean lamour - Nancy (France), ⁴SPCTS - Limoges (France), ⁵Instituto Superior Técnico - Sacavem (Portugal).

Le contexte énergétique actuel justifie l'intérêt croissant pour une technologie comme la thermoélectricité. Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux qui permettent de convertir une différence de température en courant électriques, dans des dispositifs directement à l'état solide. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, il peut être intéressant de fabriquer des composites à l'aide d'une phase thermoélectrique bien connue et d'une autre phase semi-conductrice de conductivité thermique beaucoup plus faible.

Les verres de chalcogénures sont des composés étudiés dans de nombreux domaines, pour leurs propriétés variées et plus récemment pour leurs propriétés thermoélectriques. Dans ce contexte, même si leur performance thermoélectrique reste faible, ils présentent de nombreux avantages à être associés à des phases thermoélectriques pour des composites. Leur conductivité thermique est faible (environ 0.3 W/m.K) et leur température de transition vitreuse assez basse (un peu au dessus de 400 K), ce qui permet une fabrication aisée des composites, sous pression, par fluage du verre.

En utilisant les modèles de Landauer [1] et Sonntag [2], qui, associés, permettent de prédire les propriétés thermoélectriques des composites en fonction de la fraction cristalline, nous avons étudié la possibilité d'améliorer le facteur de mérite ZT, qui

représente numériquement ces performances. Ces modèles sont basés sur la théorie des milieux effectifs et donc, n'incluent pas les problématiques d'interfaces pour la diffusion de la chaleur ou des électrons. Nous avons donc essayé d'associer à un verre adéquat (un verre du ternaire Si-As-Te), deux phases thermoélectriques différentes : $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ et As_2Te_3 afin d'observer les écarts au modèle relatifs à la fois aux interfaces (propres à chacune des deux phases) mais aussi à la microstructure.

1. Landauer, R., The electrical resistance of binary metallic mixtures. Journal of Applied Physics, 1952. 23(7): p. 779-784.
2. Sonntag, J., Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites). J Phys Condens Matter, 2009. 21(17): p. 175703.

AF-08-257

Electric and dielectric properties of calcium chloride doped lithium and sodium phosphate glass

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-257

Y. Attafi ¹, A. Ben Haj Amara ¹, F. Mokhtar ².

¹UR05/13-01; PMLNMH - Bizerte (Tunisie), ²Laboratoire de Physico-chimie des matériaux minéraux et leurs applications - Tunis (Tunisie).

Glasses with $x\text{CaCl}_2-(100-x)$ (80NaPO₃-20Li₂O) composition, where $x=1, 3, 5, 7$, were prepared using the conventional melt-quenching method. The quenched glasses were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) to confirm their amorphous nature. Infrared (IR) spectroscopy was used to understand the structural group changes. The electrical conduction and dielectric relaxation within the temperature range 200-380 K and the frequency range 1Hz-1MHz were characterized using impedance spectroscopy analysis. The density variation was evaluated according to the Archimedes method using ethanol as the immersion liquid, the formation of a denser glassy matrix with increasing the metal chloride amount can be attributed to the higher molecular mass of the chloride when compared to other components of the studied glassy matrix. The DTA results show that the glass remains almost stable when varying the lithium chloride amount. This can be assigned to the fact that the metal chloride addition does not affect the glass network. IR analysis confirms the existence of characteristic P-O-P linkages of linear polyphosphate chains and the presence of O-P-O units in the phosphate tetrahedral. The obtained spectra remain almost invariant with the addition of the doping confirming that the introduction of calcium chloride does not affect the glassy matrix structure. The conductivity evolution shows that the calcium chloride introduction into the glassy matrix enhances the conductivity of the material and the following sequence is observed

$$\sigma(1\text{CaCl}_2) < \sigma(3\text{CaCl}_2) < \sigma(5\text{CaCl}_2) < \sigma(7\text{CaCl}_2)$$

S.S.Das et al. [1, 2] suggested that such result can be explained by the formation of pseudo quaternary glassy systems NaCl-Li₂O-NaPO₃-CaO and LiCl-Li₂O-NaPO₃-CaO.

References:

[1] S.S. Das, N.P. Singh, P.K. Srivastava, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) p 47-62

[2] S.S. Das, B. P. Barawal, N.P. Singh, C. P. Gupta, journal of power sources 114 (2003) p 364-351

AF-08-283

Influence de la nature du liquide silicaté sur la tenue d'alliages chromine-formeur : solubilité de Cr_2O_3 et corrosion

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-283

E. Schmucker, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.

IJL - Nancy (France).

D'après des résultats antérieurs sur la corrosion des alliages métalliques par le verre fondu, les superalliages résistant le mieux à ce milieu contiennent une importante teneur en chrome permettant la formation d'une couche superficielle, continue, adhérente et compacte de chromine (Cr_2O_3). L'efficacité protectrice de cet oxyde dépend de sa stabilité thermodynamique dans ce milieu. Par conséquent, l'évolution de la solubilité de Cr_2O_3 en fonction de la composition du milieu et de la température est une donnée essentielle. De plus, comme le chrome est un élément multivalent, l'équilibre de dissolution de la chromine est également dépendant des conditions oxydo-réductrices^[1].

Dans cette étude, nous proposons de corréler la tenue à la corrosion d'un alliage binaire modèle Ni-Cr à 30%massique de Cr à la limite de solubilité de Cr_2O_3 dans un verre sodique et dans un verre borosilicaté de même basicité optique. Cet alliage est passivable dans les verres sodocalciques. L'état passif peut-être obtenu par une oxydation à l'air avant immersion, et ainsi accroître la résistance de ce matériau aux liquides silicatés.

Les résultats obtenus permettent d'une part de comparer la limite de solubilité de l'oxyde passivant Cr_2O_3 dans un verre borosilicaté à celle mesurée dans un silicate sodique de basicité optique équivalente. Pour cela, un réacteur spécifique mis au point en 2008 au laboratoire^[2] permettant de contrôler indépendamment les paramètres oxo-basicité, fugacité en oxygène et température a été utilisé. La sursaturation en chromine est vérifiée par microscopie électronique à balayage et la solubilité est quantifiée par microsonde de Castaing.

Les travaux réalisés ont conduit d'autre part à caractériser les faciès de corrosion. Différentes pré-oxydations à l'air conduisant à une épaisseur d'oxyde variant entre 1 et 10 μm ont été réalisées avant immersion. L'étude électrochimique dans les verres a permis d'établir le domaine passif. De plus les paramètres électrochimiques caractéristiques du comportement en corrosion, tels que le potentiel à l'abandon et la résistance de polarisation, ont été couplés aux observations post-mortem. Une attention particulière a été portée à l'évolution de l'épaisseur de chromine ainsi qu'à la diffusion du chrome.

[1] H. Khedim et al, J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010), 2734-2741

[2] R. Mathieu et al, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008), 5079-5083

AF-08-424

Composition – Structure – Properties Relationships of peraluminous glasses

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-424

V. Piovesan ¹, I. Giboire ¹, V. Montouillout ², N. Pellerin ², D. Perret ¹, P. Jollivet ³, P. Frugier ³.

¹CEA, DEN, DTCD/SECM/LDMC – Marcoule BP 17171, F-30207 - Bagnols Sur Cèze Cedex (France), ²CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 - Orléans (France), ³CEA, DEN, DTCD/SECM/LCLT – Marcoule BP 17171, F-30207 - Bagnols Sur Cèze Cedex (France).

Part of the Research and Development program concerning nuclear waste containing glasses aims to assess new glass formulations with a high waste content (defined by the weight percentage of fission products and minor actinides in glass) and good properties in terms of thermal stability, chemical durability, and process ability.

This study is focused on peraluminous glasses of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-La}_2\text{O}_3$ system, where aluminum ions Al^{3+} are in excess compared to modifier elements such as Na^+ or Ca^{2+} . The high potential of such peraluminous glasses has been demonstrated in a previous study [1], showing a large domain of homogeneity and a low crystallization tendency. The main objective of this work is the determination of the relationship between the composition of these systems and their physical and chemical properties, to particularly optimize the formulation of the glass in order to lower the viscosity and improve the reactivity of the melt while keeping its properties such as the crystallization tendency and the chemical durability.

Design of experiment method has been applied on a seven oxides system ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$). Fifteen compositions have been selected for which the chemical durability (leaching tests) and the crystallization tendency on quenched glasses and slowly cooled glasses (microstructural analysis XRD, SEM, TEM) have been determined. The glass transition temperature and the viscosity of these systems will be determined later. The influence of each oxide is then quantified for the different parameters allowing the determination of the optimal composition.

[1] E. Gasnier, Thèse de doctorat, « Etude structurale et propriétés de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs » (2013).

CM-08-429

Evolutions structurales et microstructurales du verre lors de l'incorporation de déchets nucléaires simulés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-429

E. Boué ¹, S. Schuller ¹, A. Mesbah ², T. Charpentier ³, M.J. Toplis ⁴.

¹CEA, DEN, DTCD/SECM/LDMC Marcoule, BP 17171, F-30207 - Bagnols-Sur-Cèze Cedex (France), ²ICSM UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 - Bagnols-Sur-Cèze Cedex (France), ³CEA, DSM, IRAMIS/SIS2M/LSDRM UMR CEA/CNRS 3299 Saclay, F-91191 - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴CNRS, Observatoire Midi-Pyrénées, IRAP (UMR 5277), F-31400 - Toulouse (France).

Lors de la vitrification des déchets hautement radioactifs issus du retraitement des combustibles usés, des réactions chimiques se produisent à haute température entre les précurseurs (fritte de verre et calcinat). Elles mettent en jeu une succession de processus physico-chimiques à l'origine de la formation de phases cristallines qui se redissolvent ensuite pour former un verre homogène.

D'une échelle microstructurale à une échelle atomique, l'ensemble des mécanismes est étudié afin de déterminer les cinétiques de transformation ainsi que les paramètres pouvant être responsables de la limitation de celles-ci. L'influence de l'oxyde de molybdène est en particulier étudiée dans le cas de frittes de verre simplifiées ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) et de calcinats (nitrates de sodium et d'aluminium) [1] enrichis en MoO_3 .

L'influence du temps et de la température sur la formation et la dissolution des phases molybdates (Na_2MoO_4 , CaMoO_4) et aluminates de sodium ($\text{NaAl}_6\text{O}_{9,5}$ et NaAlO_2) a été étudiée par Diffraction des Rayons X (DRX) en mode in-situ. Les résultats obtenus sont corrélés aux modifications structurales du réseau borosilicaté observées par spectroscopie RMN (^{23}Na , ^{27}Al , ^{11}B).

Des quantifications RMN associées à des affinements Rietveld des diagrammes DRX sur poudre révèlent l'effet couplé entre la diminution des fractions cristallines d'aluminates et celle des unités $[\text{BO}_4]^-$ lors de la dissolution du calcinat dans la fritte de verre. La conversion des unités $[\text{BO}_4]^-$ en BO_3 est engendrée par la nécessité d'assurer la compensation de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ par les ions sodium. Cette étape de dissolution des aluminates, rapide à 900°C , est suivie par celle de Na_2MoO_4 qui n'affecte que très faiblement le réseau borosilicaté. L'incorporation du molybdène est alors limitée par les sursaturations locales en Na_2MoO_4 créées aux interfaces entre les précurseurs.

L'homogénéité du verre à 1000°C témoigne de la faible stabilité des phases cristallines qui, formées au cours du processus d'élaboration, se redissolvent pour être intégrées au sein du réseau borosilicaté dans le verre final.

[1] A. Monteiro et al., "Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment", *Journal of Nuclear Materials*, **448** (2014) 8-19

CM-08-436

Influence de phases cristallines de type molybdates sur la durabilité chimique de verres borosilicatés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-436

E. Nicoleau ¹, F. Angeli ¹, S. Schuller ², P. Jollivet ¹, T. Charpentier ³, J. Vincent-Balandier ¹, A. Le Gac ¹.

¹CEA, DEN/DTCD/SECM/LCLT - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France),

²CEA, DEN/DTCD/SECM/LDMC - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France),

³CEA, DSM/IRAMIS/NIMBE/LSDRM, UMR CEA/CNRS 3299 - Saclay, F-91191 Gif-Sur-Yvette (France).

La présence de phases cristallines et plus généralement d'hétérogénéités dans les verres est une des problématiques majeures des verriers. Elle peut en effet modifier les propriétés physico-chimiques des verres à l'état liquide ou solide et dégrader leurs qualités. Dans le cas des verres nucléaires, les propriétés de confinement doivent être préservées afin d'assurer la pérennité du colis sur le long terme. L'oxyde de molybdène présent en tant que produit de fission peut notamment conduire à la formation d'une phase complexe de molybdates au cours du processus d'élaboration des verres [1,2]. Sa présence et les modifications qu'elle peut induire sur la composition du verre sont étudiées dans le cas d'un système simplifié, en se focalisant sur le comportement à la lixiviation de verres contenant des molybdates.

Dans une première partie, l'effet de la teneur en molybdène dans un verre ternaire sodique borosilicaté sur sa durabilité chimique est étudié. L'influence de la nature de la phase molybdique est ensuite déterminée à partir de compositions contenant un autre alcalin ou alcalino-terreux (Cs, Ba, Ca, Sr). Les verres sont lixiviés à 90°C dans différents régimes de vitesse, à faible rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) sur des périodes courtes (vitesse initiale v_0) et à fort S/V (chute de vitesse). Les mesures de v_0 effectuées en test statique en milieu neutre (eau pure) et basique (KOH, $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 9$) montrent des comportements différents, en particulier vis-à-vis du relâchement congruent des éléments, clairement favorisé à pH basique. Bien que le molybdate de sodium soit une phase très soluble dans l'eau, l'augmentation de sa

teneur dans la matrice vitreuse conduit à une diminution de la vitesse d'altération dans les différents régimes étudiés. Des caractérisations structurales ont été menées par RMN haute-résolution solide (RMN MAS ^{29}Si et ^{11}B) pour expliquer l'origine de ce mécanisme. Il est en particulier montré que l'augmentation du molybdène dans le verre est à l'origine d'une diminution du bore en coordinence tétraédrique et d'une augmentation des espèces Q^4 . Il est ainsi établi que la vitesse d'altération diminue avec le nombre d'oxygènes non pontants présents dans la matrice vitreuse englobante. L'altération est alors pilotée par la composition de cette matrice appauvrie en sodium après formation des phases molybdiques.

[1] Rose *et al.* (2011), *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2989-3001. [2] Short *et al.* (2005), *J. Nucl. Mater.*, **340**, 179-86.

CM-08-453

Surface réactive d'un verre altéré en solution aqueuse

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-453

M. Fournier ¹, A. Ull ¹, S. Gin ², P. Frugier ¹.

¹CEA, DEN/DTCD/SECM/LCLT - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France),

²CEA, DEN/DTCD/SECM - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France).

La corrosion des verres est une réaction de surface qui nécessite la connaissance de la surface réactive des échantillons. Ce paramètre est de première importance pour unifier les approches, notamment afin d'extrapoler les résultats acquis en laboratoire à des verres naturels ou industriels, de morphologie plus complexe. Cette question intéresse ainsi de nombreuses disciplines, parmi lesquelles le comportement à long terme des verres nucléaires [1], l'altération des verres naturels [2] ou encore la dégradation d'objets verriers manufacturés.

Or, la surface réactive à considérer pour le calcul des vitesses d'altération est sujette à débat [3, 4], en particulier lorsque des poudres de verre sont employées. Si certaines études utilisent leur surface géométrique, assimilant les grains de verre à des sphères, d'autres s'appuient sur la surface spécifique déterminée par méthode BET. Un facteur 2 à 3 sépare généralement ces deux surfaces : il peut être dû à l'approximation sphérique et à la fonction de répartition de taille des grains. Quelques études ont ponctuellement comparé les vitesses déterminées à l'aide de poudres à celles mesurées sur pastilles polies. Leurs résultats sont contrastés, affirmant tantôt la plus grande justesse de la surface géométrique [3, 4], tantôt celle de la surface spécifique [5].

Cette étude propose une méthodologie visant à déterminer la surface réactive du verre lors de sa corrosion aqueuse. Elle s'appuie sur la maîtrise des incertitudes de mesures lors de tests de lixiviation dans des conditions dites de « vitesse initiale » telles que la vitesse de dissolution du verre reste constante et indépendante de la surface développée par l'échantillon. Ces essais sont menés sur poudres et pastilles à 90 °C, en milieu basique (KOH, $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 10$) et acide (HNO_3 , $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 2$). Acquis sur le verre simple de référence international [1], les premiers résultats quantifient la reproductibilité des mesures de vitesse sur un même lot de poudre et sur des lots de

poudre préparés indépendamment. D'autres essais sont en cours pour tester l'impact de la préparation des poudres et de leur granulométrie ainsi que l'effet de l'état de surface des pastilles.

[1] Gin *et al.* (2013), *Mater. Today* **16**, 243-248. [2] Gislason & Oelkers (2003), *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817-3832. [3] Icenhower & Steefel (2013), *J. Nucl. Mater.* **439**, 137-147. [4] Inagaki *et al.* (2013), *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 317-327. [5] Fournier *et al.* (2014), *Proc. Mater. Sci.*, à paraître.

CM-08-471

Effet de l'Ajout d'Aluminium dans la Solution d'Activation des Géopolymères

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-471

V. Benavent, P. Steins, F. Frizon, A. Poulesquen.

Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires, CEA Marcoule, DEN/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés avec une faible teneur en calcium. Ils sont envisagés comme une solution alternative aux ciments silico-calcaïques usuels, employés dans le domaine du génie civil mais aussi dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires de moyenne et faible activité. Ils sont synthétisés par activation d'une source aluminosilicatée, ici le métakaolin, par une solution alcaline de silicates. Des réactions de dissolution et de polycondensation se produisent jusqu'à obtention d'un réseau solide tridimensionnel, amorphe et mésoporeux, constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

Cette étude a pour but d'introduire des précurseurs d'aluminium, sous forme d'aluminate de sodium NaAlO_2 , dans la solution d'activation et de déterminer leur influence sur les réactions de géopolymérisation et sur le matériau solide obtenu. Pour cela, des solutions d'activation contenant jusqu'à 1 mol/L de NaAlO_2 ont été synthétisées et analysées par RMN des noyaux ^{29}Si et ^{27}Al pour déterminer quelles espèces se formaient en solution. Il a été établi que les atomes d'aluminium s'insèrent majoritairement entre les atomes de silicium pour former des espèces aluminosilicatées faiblement condensées. La géopolymérisation a ensuite été suivie par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par rhéologie sur la pâte de géopolymère, montrant que ce sont les rapports molaires finaux de formulation qui pilotent la cinétique de la réaction, que la solution d'activation contienne des précurseurs aluminés ou non. En revanche, la structure des entités à l'échelle mésoscopique et les propriétés rhéologiques de la pâte de géopolymère frais sont modifiées par l'ajout de NaAlO_2 , entraînant une diminution du module élastique G' et permettant ainsi un gain sur l'ouvrabilité.

CM-08-483

Etude des propriétés mécaniques, chimiques et structurales des verres borosilicatés sous irradiations alpha

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-483

G. Karakurt ¹, A. Abdelouas ¹, J.P. Guin ², T. Sauvage ³, Y. Serruys ⁴, M. Nivard ².

¹laboratoire Subatech - Ecole des Mines de Nantes - Nantes (France), ²Institut Physique de Rennes - Rennes (France), ³CEMHTI - Orléans (France), ⁴SRMP-JANNUS CEA - Saclay (France).

En France, les déchets nucléaires de haute activité et à vie longue sont confinés dans un verre borosilicaté appelé R7T7. Tout au long du stockage, le verre va subir des endommagements qui sont principalement provoqués par les désintégrations alpha des actinides mineurs. Cette étude vise à mesurer l'effet des particules alpha sur les propriétés mécaniques, structurales et chimiques du verre nucléaire. Des irradiations externes avec des ions He de 1 MeV ont été réalisées sur le verre SON68 (simulant non actif du verre R7T7). Pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des modifications des propriétés macroscopiques, les irradiations ont également été effectuées sur un verre borosilicaté à 6 oxydes (International Simple Glass). Un gonflement d'environ 0.8%, une baisse de la dureté comprise entre -25% et -30% et une diminution d'environ -8% du module de Young réduit ont été mesurés selon la composition du verre irradié. La durabilité chimique des verres irradiés a été mesurée en menant des expériences de lixiviation en mode statique dans une eau ultra-pure à 90°C. Contrairement à ce observé pour le verre SON68, les irradiations alpha ont provoqué une nette augmentation de la vitesse de corrosion du verre ISG. Des analyses MEB, TEM, RMN et Raman ont été effectuées sur les verres irradiés et altérés afin de comprendre les modifications structurales induites par les irradiations. La même procédure a été utilisée pour étudier l'effet des noyaux de reculs simulé par des irradiations externes avec des ions Au de 7 MeV.

CM-08-515

Evidence for anomalies in the flexible-stress rigid transition region on co-evaporated GexTe100-x amorphous films

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-515

A. Piarristeguy ¹, M. Micoulaut ², R. Escalier ¹, P. Jónvári ³, A. Pradel ¹.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie - Paris (France),

³Wigner Research Centre for Physics, Institute for Solid State Physics - Budapest (Hongrie).

Amorphous GexTe100-x alloys were obtained over a broad composition range ($12 \leq x \leq 44.6$) by thermal co-evaporation. Their structure was investigated by X-ray diffraction and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements. Experimental data sets were fitted simultaneously by the Reverse Monte Carlo (RMC) simulation technique. The models obtained by simulation indicate a complete random covalent network for compositions $x > 24\%$ Ge, while some chemical ordering can be observed for compositions $x \leq 24\%$ Ge, the only compositions which can be obtained in the glassy form when quenched from the melt by twin roller quenching. In any case, Te is mainly twofold coordinated and the majority of Ge atoms have four neighbours. The number of Ge-Ge and Te-Te bonds evolves monotonically with composition: Ge-Ge bonds are already present for $x=24\%$, much below the threshold expected in the case of a chemically ordered system; as for the Te-Te bonds, they exist all the way through the amorphous domain up to to Ge44.6.Te55.4.

The behavior of reciprocal and real space properties shows thresholds and anomalies which can be connected with a flexible to rigid transition. These findings also point to a relationship with compositional dependences of some physico-chemical properties such as the thermal stability and the optical band gap which both exhibit a maxima around $x = 20-25$.

Acknowledgement

The work was carried out in the framework of the Project ANR-2011-BS08-012-01 (TEAM).

CM-08-516

Impact des éléments Fe, Mg et Ca sur l'altération du verre nucléaire : détermination des effets compétitifs ou cumulatifs

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-516

H. Arena ¹, D. Rebiscoul ¹, R. Podor ², N. Godon ¹.

¹CEA Marcoule, DTCD/SECM/LCLT - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²Institut de Chimie Séparative de Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Le comportement à long terme du verre nucléaire dépend de nombreux paramètres dont sa composition et la nature du milieu de stockage. Les différents éléments chimiques présents dans le verre ainsi que dans son environnement proche sont susceptibles d'impacter son altération. Cette étude porte sur trois éléments chimiques présents dans l'eau du site de stockage : Fe, Mg et Ca. Les nombreux travaux effectués sur les effets de chacun de ces éléments pris séparément indiquent que selon les conditions (pH, composition du verre, progrès de réaction) ils peuvent adopter des comportements différents. S'ils forment des phases secondaires silicatées, ils augmentent l'altération [1-4]. S'ils s'intègrent dans le gel, Mg et Ca limitent l'altération [1-3], tandis que les effets de Fe sont alors mal connus [4, 5].

Cette étude a pour but de déterminer le caractère cumulatif ou compétitif des effets de ces éléments sur l'altération du verre nucléaire. Pour cela, le verre simple ISG (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2) a été altéré en présence d'un ou plusieurs de ces éléments en solution à 50°C, pH libre et avec un $\text{S/V} = 200 \text{ cm}^{-1}$. Dans toutes les expériences, la concentration totale en éléments d'intérêt cumulés (Mg+Ca+Fe) a été maintenue constante. Les cinétiques d'altération ont été déterminées par l'analyse des lixiviats par ICP-AES et chromatographie ionique et les pellicules d'altération ont été caractérisées par MEBE, MET-EDS et micro-Raman.

Les premiers résultats indiquent que Ca diminue l'altération par rapport au témoin en eau pure. Il ne forme pas de phases secondaires et s'intègre dans le gel, le rendant

plus protecteur. Mg augmente l'altération mais ses effets sont moins prononcés que ceux de Fe. Ces deux éléments forment des phases secondaires silicatées présentant des structures différentes. Les expériences multi-élémentaires suggèrent que l'effet de chaque élément est conservé, qu'il soit en présence ou pas des autres : chaque élément contribue de façon autonome à la formation la pellicule et à la cinétique d'altération.

- [1] Thien, et al., J. of Nucl. Mater., 2012.
- [2] Chave, et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 2011.
- [3] Mercado-Depierre, et al., J. of Nucl. Mater., 2013.
- [4] Burger, et al., Appl. Geochem., 2013.
- [5] Kamizono, et al., J. Mater. Sci. Let., 1991.

CM-08-652

Revêtements auto-cicatrisants à haute température: élaboration et caractérisations

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-652

T. Carlier.

Université de Lille Nord de France - UCCS UMR CNRS 8181 - Villeneuve D'ascq (France).

Revêtements auto-cicatrisants à haute température: élaboration et caractérisations

Carlier T.¹, Mear F.O.¹, Podor R.², Saitzek S.¹, Desfeux R.¹, Montagne L.¹

1 Université Lille Nord de France, UCCS UMR CNRS 8181, Villeneuve d'Ascq, France

2 Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM, Marcoule, France

La DGA soutient le développement de solutions innovantes pour améliorer les performances des matériaux utilisés à haute température et soumis à des cycles thermiques. Dans ce cadre, notre travail de thèse a pour but de réaliser des revêtements auto-cicatrisants capables de guérir des fissures pouvant se produire lors de cycles thermiques. L'auto-cicatrisation des fissures est obtenue par l'oxydation de composés intermétalliques au contact de l'air à haute température, qui va former un nouveau verre pour combler le défaut. Les revêtements sont réalisés par ablation laser pulsée ou pulvérisation cathodique, qui permettent de réaliser des couches alternées de verres et de composés intermétalliques. La microscopie électronique à haute température in situ nous a permis de suivre la cicatrisation en temps réel. La composition des dépôts a été mesurée par XPS et Tof-SIMS.

L'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie. Une méthode originale d'émission acoustique pour tester la qualité des interfaces a été mise en œuvre. Enfin, le comportement des revêtements lors de cyclages thermique a été évalué.

CM-08-662

Etude par dynamique moléculaire des propriétés physico-chimiques de verres nucléaires (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-La₂O₃)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-662

F. Pacaud ¹, M. Salanne ¹, J.M. Delaye ².

¹Laboratoire PHENIX - Paris (France), ²CEA Marcoule - Paris (France).

Les oxydes de silicium (SiO₂), de bore (B₂O₃) et de sodium (Na₂O) sont les composants majoritaires des verres de confinement de déchets nucléaires de type R7T7. De nombreux éléments radioactifs sont également ajoutés en plus faible quantité, ce qui peut impacter les propriétés du verre.

Nous proposons ici, une étude par modélisation des verres sodo-boro-silicaté purs (SiO₂-B₂O₃-Na₂O) qui représente la base du verre nucléaire réel. L'objectif de nos travaux est de déterminer en température les propriétés physiques telles que la densité, la conductivité électrique, la viscosité, la température de la transition vitreuse ou encore la structure en fonction de la composition du verre. Dans cette optique, nous réalisons des simulations de Dynamique Moléculaire classique.

Pour cela, il nous faut d'abord développer des champs de forces permettant de reproduire les interactions atomiques de manière réaliste. Nous avons testé deux formes analytiques : une première dans laquelle les effets de polarisation sont inclus (Polarizable Ion Model, PIM) [1] et une deuxième plus complexe où les ions peuvent se « déformer » au cours de la simulation (Aspherical Ion Model, AIM) [2]. Ces deux champs de forces ont été établis à partir de calculs ab initio (DFT) par ajustement des forces et des moments dipolaires sur chaque atome. Leur validation a ensuite été effectuée par comparaison de nos résultats de conductivité électrique, de viscosité, de densité et du pourcentage de bore en coordinence 4 avec des mesures expérimentales, déjà présentes dans la littérature ou acquises en parallèle de cette étude. Ce dernier critère, la coordinence du bore, est particulièrement important car il n'existe à l'heure actuelle aucun champ de force classique de cette forme rendant

compte de la transition du bore trivalent vers le bore tétravalent en fonction de la composition.

Le fait de disposer de plusieurs compositions de verres permettra d'analyser l'impact des différents composants sur la physico-chimie des systèmes.

[1]M. Salanne and P. Madden, Molecular Physics, 109:19, 2299-2315, (2011)

[2] M. Salanne, B. Rottenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon and P. A. Madden, Theor. Chem. Acc. 131:1143, (2012).

CM-08-663

Modification de la surface de microbilles de verre par dépôt d'oxyde en phase aqueuse (Liquid phase deposition - LPD) de TiO₂ photocatalytique.

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-663

G. Bister ¹, N. Nutal ², M. Poelman ³, C. Motte ³, B. Kartheuser ⁴, V. Lardot ¹, F. Cambier ¹.

¹Belgian Ceramic Research Centre (membre de EMRA) - Mons (Belgique),

²Centre de Recherche Metallurgiques (CRM Group) - Liège (Belgique), ³Materia Nova (membre de EMRA) - Mons (Belgique), ⁴Certech (membre de EMRA) - Seneffe (Belgique).

Les microbilles de verres sont souvent utilisées pour procurer des propriétés de rétrodiffusion optique aux équipements routiers tels que des poteaux, des barrières de sécurité ou des marquages.

Cette propriété optique, nécessaire à la sécurité, peut être considérablement réduite par les conditions environnementales particulièrement mauvaises le long des routes et autoroutes. En effet, un mélange de poussières et hydrocarbures imbrûlés peuvent recouvrir les équipements installés sur leurs abords.

De plus l'intégration des microbilles de verre sur des équipements non-peints peut être gênée par une mauvaise adhésion du verre sur les substrats.

Il peut donc être intéressant de modifier la surface du verre par un oxyde transparent tel que le TiO₂. Cet oxyde a l'avantage de procurer des propriétés de photodégradation des hydrocarbures et peut prolonger l'efficacité optique des équipements routiers durant leur utilisation.

Nous proposons une méthode simple et efficace pour générer un revêtement photocatalytique sur des surfaces complexes que sont des microbilles de verre. Cette méthode, le dépôt d'oxyde en phase aqueuse ou Liquid Phase Deposition (LPD) est mise en œuvre à basse température et permet aux microbilles de garder leur individualité en évitant qu'elles ne s'agrègent au cours du procédé et leur confère une bonne coulabilité. L'indice de réfraction et l'absorption optique dans le spectre visible des microbilles de verre sont pratiquement inchangés après le traitement et la fonction de rétrodiffusion optique est assurée.

Quelques paramètres de synthèse sont étudiés. Les échantillons sont caractérisés par DRX, MEB, XPS et le dosage du titane est réalisé par spectrométrie ICP après dissolution des microbilles.

La couche synthétisée est constituée principalement de la phase cristalline anatase et son activité photocatalytique est démontrée sur plusieurs hydrocarbures.

CM-08-909

Microstructuration induite par Direct Laser Writing dans les verres phosphates à l'argent : relation structure propriétés de luminescence

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-909

J.C. Desmoulin ¹, T. Cardinal ¹, N. Marquestaut ², Y. Petit ¹, M. Dussauze ³, M. Lahaye ³, R. Benoit ⁴, L. Canioni ², R. Robertson ¹.

¹icmcb - Bordeaux (France), ²IOMA - Bordeaux (France), ³ISM - Bordeaux (France), ⁴CRMD - Orléans (France).

Le développement de composants optiques intégrés nécessite de miniaturiser les fonctions optiques. Depuis quelques années, se développe la gravure tridimensionnelle par l'utilisation de lasers femtosecondes qui autorisent le contrôle local du dépôt d'énergie et de l'élévation de température. Il devient possible de limiter les étapes coûteuses des procédés multicouches pour la conception de mémoires optiques, de guides d'ondes, etc... La nature non linéaire des interactions par absorption multiphotonique aboutit à un dépôt d'énergie confiné dans le volume focal conduisant à des modifications structurales sub-microniques.

Les verres de phosphates contenant de l'oxyde d'argent permettent l'inscription de motifs présentant des propriétés originales de luminescence ou d'optique non linéaire. Deux aspects sont primordiaux : la composition du verre et notamment la quantité d'ions photosensibles et les paramètres d'écriture laser que sont la longueur d'onde et le taux de répétition. L'utilisation de lasers à haute cadence permet un contrôle de la température par effet d'accumulation. L'adaptation de la composition du verre et des caractéristiques du laser permettent de tirer profit des mécanismes photo-chimiques et de migration des espèces.

La spectroscopie de luminescence permet d'identifier l'environnement des ions argent au sein du verre et s'avère décisive pour suivre les modifications physico-chimiques après interaction laser. Les structures photo-induites fortement

luminescentes formées sur le pourtour de la zone focale résultent de phénomènes d'oxydo-réduction et de migration des ions mobiles. L'analyse chimique locale permet de mettre évidence les modifications photo-induites. Les spectroscopies Raman et IR permettent d'établir un lien entre la structure du verre, les modifications photo-chimiques et les propriétés de luminescence ou d'optique non linéaire.

CM-08-970

Etude multi-spectroscopique de verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ (TR= La, Nd ou Eu)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-970

H. Trégouët ¹, D. Caurant ¹, O. Majérus ¹, T. Lerouge ¹, T. Charpentier ², L. Cormier ³, D. Neuville ⁴.

¹Institut de Recherche de Chimie Paris - Paris (France), ²Commissariat à l'Energie Atomique- IRAMIS - Saclay (France), ³Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie - Paris (France), ⁴Institut de Physique du Globe - Paris (France).

Les terres rares (TR) sont présentes en fortes proportions au sein des déchets nucléaires, obtenus à la fin du cycle de retraitement du combustible nucléaire usagé. Ces déchets sont ensuite immobilisés durablement par incorporation dans des matrices vitreuses borosilicatées [1]. Ces éléments présentent également un intérêt dans le domaine des verres pour l'optique, en raison de leur configuration électronique $4f^n$ qui conduit à des raies fines de luminescence. Pour ces différentes applications, les ions TR^{3+} présentent généralement une solubilité limitée au sein des verres, qu'il est important de comprendre afin de l'améliorer.

Nous nous intéressons ici à la relation privilégiée qui semble exister entre le bore et les ions TR^{3+} au sein de verres complexes riches en terres rares [2], en nous focalisant tout d'abord sur des systèmes très simples et en les complexifiant progressivement. Suite à nos récents travaux portant sur le système binaire $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$, et notamment sur la composition métaborate $\text{TR}_2\text{O}_3.3\text{B}_2\text{O}_3$ [3], nous avons choisi d'ajouter à ce système SiO_2 , formateur principal des verres nucléaires et de nombreux verres d'optique. Ce système ternaire a déjà été partiellement étudié parce qu'il conduit par cristallisation contrôlée à des vitrocéramiques intéressantes de par leurs propriétés ferroélectriques [4,5]. Nous présentons ici l'étude de la structure du réseau vitreux et de l'environnement des terres rares (TR = La, Nd ou

Eu) au sein de ces verres par différentes techniques spectroscopiques. Pour cela, nous combinons les résultats obtenus par RMN du solide, absorption optique, fluorescence, diffusion des neutrons et des rayons X ou encore spectroscopie Raman pour différentes compositions de ce ternaire. Parallèlement à cette étude structurale, nous présentons des résultats concernant la tendance à la cristallisation de ces verres par ATD, DRX et MEB.

[1] D. Caurant et al., *Nova Science Publishers* (New York) 2009.

[2] O. Majérus et al., *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2744.

[3] H. Trégouët et al., *Procedia Materials Science* (accepté).

[4] V. N. Sigaev et al., *Glass Phys. Chem.* 22 (1996) 3.

[5] Kratochvilová-Hrubá et al., *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001) 224.

CM-08-981

Matériaux vitreux auto-cicatrisants pour applications à haute-température

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-981

L. Montagne ¹, F. Méar ¹, S. Saitzek ², S. Castanie ¹, T. Carlier ¹, R. Podor ³.

¹Université de Lille - Villeneuve D'ascq (France), ²Université d'Artois - Villeneuve D'ascq (France), ³ICSM - Marcoule (France).

Les vitrocéramiques sont une solution technologique élaborer des matériaux devant fonctionner à des températures élevées, tels que des émaux de protection dans les domaines de l'aérospatial ou de la défense. Pour remédier à la fissuration du verre ou de la vitrocéramique lorsqu'ils sont soumis à des cycles thermiques, l'auto-cicatrisation est considérée comme une solution prometteuse. La propriété d'auto-cicatrisation ou d'auto-guérison est définie comme la capacité d'un matériau à retrouver son intégrité et ses propriétés initiales après qu'il ait été soumis à des actions de l'environnement externe. Nous présenterons dans cet exposé les travaux réalisés au laboratoire dans le domaine de la cicatrisation de matériaux vitreux ou vitrocéramiques. Les applications visées sont l'émaillage ou les joints de scellement de piles à combustibles. Les solutions développées sont basées sur l'auto-cicatrisation autonome, obtenue par l'oxydation de composés intermétalliques. Elles peuvent être mises en forme par émaillage classique, mais aussi par dépôt en couches minces par ablation laser.

CM-08-1061

Unexpected high solubility of helium gas in vitreous silica under high pressure

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1061

M. Kint ¹, C. Weigel ¹, B. Coasne ², A. Polian ³, B. Rufflé ¹, M. Foret ¹, R. Vacher ¹, J. Haines ⁴, J. Rouquette ⁴, D.A. Keen ⁵.

¹Université Montpellier 2 et CNRS, Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 - F-34095 Montpellier (France), ²MultiScale Materials Science for Energy and Environment (CNRS - MIT Department) Massachusetts Institute of Technology - Cambridge Ma, 02139 (États-unis), ³IMPMC-CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 - F-75252 Paris (France), ⁴CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 - F-34095 Montpellier (France), ⁵ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory - Harwell Oxford, Didcot Ox11 0qx, Angleterre (Royaume-uni).

Vitreous silica v-SiO₂ has been extensively studied over large pressure (P) and temperature (T) ranges. Several anomalous physical properties were discovered. In particular, the compressibility does not show the P and T dependencies observed in most solids. Several models, supported by numerical simulations, have been proposed which rely on the intertetrahedral flexibility of the silica network allowing strong structural modifications with T and P. Here we show that the anomalous maximum observed in compressibility when P is increased is totally suppressed when the compression is made under He gas. It relates to the open structure of v-SiO₂ allowing He to penetrate into the network. The compressibility is obtained from both volume changes measurements and Brillouin light-scattering (BLS) measurements of the sound velocity for the longitudinal and transverse acoustic modes as a function of P up to 6 GPa in He atmosphere. It is found that the huge difference between the static and the acoustic compressibilities indicates that the amount of incorporated helium still increases at 6 GPa. An estimate of the amount of He entering v-SiO₂ is derived from the measured refractive index, leading to the unexpected value of more than 1 mole of He per mole of SiO₂ at 6 GPa ⁽¹⁾. This quantity of He induces changes in bond-angle distributions and network topology

which we have investigated by x-ray total scattering on the ID27 beamline up to 19 Å-1. We further present the results of molecular simulations relating the amount of gas adsorbed to the strain of the network⁽²⁾.

1. C. Weigel, A. Polian, M. Kint, B. Rufflé, M. Foret, R. Vacher, Phys. Rev. Lett. 109, 245504 (2012).

2. B. Coasne, C. Weigel, A. Polian, M. Kint, J. Rouquette, J. Haines, M. Foret, R. Vacher and B. Rufflé (to appear 2014).

CM-08-1084

Correlation between the structural properties of the glassy network and the elastic and physical properties of ternary TeO₂-TiO₂-ZnO glassy system

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1084

N. Ghribi¹, M. Dutreilh-Colas¹, A. Ndayishimiye¹, J.R. Duclere¹, T. Chotard¹, F. Célarié², J. Cornette¹, T. Hayakawa³, P. Thomas¹, R. Rebai⁴, A. Kabadou⁴.

¹SPCTS-CEC - Limoges (France), ²LARMAUR - Rennes (France), ³Nagoya Institute of Technology - Nagoya (Japon), ⁴Laboratoire des sciences des matériaux et d'environnement - Sfax (Tunisie).

TeO₂-based glasses are now well known as promising materials for telecommunications devices (they have shown nonlinear refractive indices in a range from 20 up to 50 times larger than that of SiO₂ [1]).

Unfortunately they are very brittle making them tricky formatting, a relatively low bulk modulus value estimated near 30GPa is obtained for glassy TeO₂. [2]

In this work, we present a detailed study of TeO₂-TiO₂-ZnO glassy system. In fact TiO₂ can improve mechanical properties and doesn't act as a modifier so no isolated [TeO₃]²⁻ ortho anions are formed. So the glassy structure contains well polymerized fragments, which is very favorable for non-linear optical applications. When ZnO is added as a useful medium for ultralow loss (1dB 1000 m⁻¹) optical fibers for wavelengths in the 3.5-4 micrometer region. We focus our attention on the correlation of their medium range structure evidence by Raman spectroscopy and their elastic properties. The macroscopic elastic properties will be evaluated by ultrasonic echography in infinite mode (USE) using piezoelectric transducers at 10MHz. The evolution of the Poisson's ratio will be discussed thanks to the glasses composition and compare with previous studies on various tellurite based glassy system [2-3]. The macroscopic elastic properties have been also studied as a function of temperature and especially around the glass transition temperature (T_g) by an impulse excitation apparatus [4]. The Raman spectra evidence the behaviour of the

zinc oxide which acts first as modifier and breaks the glass network and then acts as a forming network. Infra-Red reflectivity is used to evidence the evolution of the Te-O bonding character. Non-linear Optical properties have also been studied as a function of ZnO contents.

- [1] M. Dutreilh-Colas et al, Phys. Chem. Glasses 44 [5] (2003) 349
- [2] R.El. Mallawany, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 93
- [2] N.B. Mohamed et al, J. of Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1626
- [3] T. Rouxel, J. Am. Ceram. Soc., 90[10] (2007) 3019

- [4] G. Roebben et al, Rev. Sci. Instrum., 68 (1997) 4512

CM-08-1120

Fibres optiques en verre de chalcogénure pour le développement de capteurs infrarouges

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1120

B. Bureau¹, S. Cui¹, R. Chahal¹, C. Boussard-Plédel¹, V. Nazabal¹, F. Starecki¹, J.L. Adam¹, J. Lucas¹, O. Loreal², O. Sire³, K. Michel⁴, J.L. Doualan⁵, P. Camy⁵, A. Braud⁵, H. Tariel⁶, F. Charpentier⁶, W. Giesen⁷, J. Pereira⁸, L. Quétel⁹.

¹Verres et Céramiques, ISCR UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1 - Rennes (France), ²INSERM, Université de Rennes 1 - Rennes (France), ³LIMAT-B, Université de Bretagne Sud - Lorient (France), ⁴BRGM - Orléans (France), ⁵CIMAP, ENSICAEN - Caen (France), ⁶DIAFIR - Rennes (France), ⁷TNO - Delft (Pays-bas), ⁸European Space Agency - Noordwijk (Pays-bas), ⁹IDIL - Lannion (France).

The main interest of the chalcogenide glasses relies on their large optical window extending in the mid-infrared and covering the two atmospheric windows ranging from 3 to 5 and 8 to 12 μ m. This feature gives access to molecular fundamental vibrational modes shifted far in the IR, and rendering these glasses interesting for the fabrication of thermal-imaging systems. Moreover, their suitable viscosity/temperature dependence enables to develop innovative optical fibers. The most exciting application for this fiber consists in implementing Fiber Evanescent Wave Spectroscopy, called FEWS. Indeed, the optical sensors operating in the mid IR region, where are located the main IR signatures of molecules and biomolecules, are playing an important role in the development of analytical techniques giving in-situ information on metabolic patterns. FEWS is an efficient and easy way to record such infrared spectral data that enable in situ and real time studies with no sampling. During the past ten years, numerous pioneer works have been carried out in different domains of application, such as: pollutant in waste water, fermentation process, bacterial contamination in food, bacterial biofilm spreading, identification of tumoral tissues and of biological liquid (serum, blood or plasma). They have also given rise to the founding of the DIAFIR company established in 2011, located in Rennes.

In this contribution, we propose to present an overview on the above past work carried out with selenide glass optical fibers. The works in progress will also be shown following two routes in material science. First tellurium glasses shift the multiphonon cut-off to longer wavelengths expanding the transmission beyond 15 μm . They give access to new application such as CO₂ detection at 15 μm , for example in the frame of the DARWIN mission led by the ESA. They will be also interesting for FEWS experiments. Second, the development of rare earth doped chalcogenide glass can be used as secondary remote sources. Compare to the above “passive” FEWS which requires the use of external IR sources, the main benefit of this technology lies in the compactness of the final device and the brightness of the fluorescent mid-IR sources as compared to a conventional black body source.

CM-08-1121

Physico chimie aux interfaces de systèmes vitreux polarisés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1121

M. Dussauze ¹, F. Adamietz ¹, T. Cardinal ², E. Fargin ², V. Rodriguez ¹.

¹ISM CNRS Univ. Bordeaux - Talence (France), ²ICMCB CNRS Univ. Bordeaux - Talence (France).

Un traitement de polarisation thermique permet d'induire une charge d'espace ainsi que des modifications structurales à la surface de verres inorganiques. Ce type de matériaux vitreux polarisés sont étudiés en vue de nombreuses applications dans le domaine de la photonique grâce à leurs propriétés en optique non linéaire mais également pour leurs propriétés de chimie de surface notamment pour les verres bio actifs.

Sur une large variété de systèmes vitreux (silicate, borosilicate, borate, phosphate, chalcogénure), nous avons systématiquement mis en relation les paramètres du traitement de polarisation avec les changements structuraux et les propriétés électro-optiques induites, caractérisés respectivement par des techniques de spectroscopies vibrationnelles et de génération de second harmonique. Ces études fondamentales permettent désormais d'envisager un réel contrôle des mécanismes mis en jeu lors de la polarisation thermique d'un verre.

Finalement, afin de progresser vers l'application, un contrôle des effets du poling thermique à l'échelle du micron ou sub micronique est nécessaire. En utilisant des électrodes microstructurées, nous avons démontré que le poling thermique peut être considéré comme un procédé "d'impression" influençant à la fois la topologie de la surface, la structure du verre et les propriétés d'optique non linéaire. Ces modifications locales des propriétés physico chimique sont induites via une maîtrise à la fois de l'intensité et de la localisation spatiale de la charge d'espace.

CM-08-1300

Capteur optique en verre de chalcogénures pour la détection de CO₂

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1300

R. Chahal ¹, F. Starecki ¹, J.L. Doualan ², B. Bureau ¹, K. Michel ³, C. Boussard-Plédel ¹, A.L. Pelé ², A. Braud ², P. Camy ², L. Quétel ⁴, S. Marre ⁵, Y. Garrabos ⁵, V. Nazabal ¹.

¹Université de Rennes 1 - Rennes (France), ²CIMAP - Caen (France), ³BRGM - Orléans (France), ⁴IDIL Fibres Optiques - Lannion (France), ⁵ICMCB - Bordeaux (France).

En raison de l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre, le captage et le stockage de CO₂, par injection de CO₂ supercritique dans des formations géologiques du sous sol, est une solution envisagée pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Des capteurs sont alors nécessaires pour surveiller et détecter d'éventuelles fuites de CO₂ et éviter toute pollution dans les sols environnants. La solution proposée consiste à développer un capteur optique fonctionnant dans l'infrarouge, sensible à la bande d'absorption du CO₂ centrée sur 4.23µm. Il s'agit de développer des fibres optiques en verre de chalcogénures (sulfure et sélénium) dopées par des terres rares émettant entre 4 et 5 µm, et servant de sources secondaires déportées. Ces fibres-sources sont alors excitées par un laser dont le signal est transporté sur de grandes distances par des fibres optiques classiques en silice. La matrice vitreuse Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ a été choisie pour sa capacité à transmettre la lumière dans le moyen infrarouge grâce à sa faible énergie de phonon d'une part, et pour sa capacité à accueillir des ions terre rare grâce à la présence de Gallium d'autre part. L'ion terre rare Dy³⁺ a été choisi car il présente une large émission entre 4,1 et 4,6µm correspondant à la transition entre les niveaux 6H_{11/2} et 6H_{13/2}. Un prototype complet a été réalisé et testé sur site. Il permet de détecter de façon instantanée des taux de 500 ppm de CO₂ démontrant la pertinence d'un tel système pour l'observation de gaz en faible concentration. Alternativement, d'autres terres-rares émettant plus largement dans l'infrarouge et d'autres matrices vitreuses à plus basse énergie de phonon sont à

l'étude pour améliorer encore la sensibilité de tels capteurs. Ils permettront la détection de CO₂ supercritique et/ou d'autre gaz absorbant à de plus grandes longueurs d'onde.

CM-08-1308

Séparation de phase dans les systèmes boroaluminosilicatés riches en lanthane

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1308

N. Pellerin, B. Diallo, M. Allix, V. Montouillout, I. Giboire, F. Fayon.

CEMHTI - Orléans (France).

Dans le contexte du conditionnement des déchets radioactifs dans des verres homogènes, les séparations de phases dans les verres peuvent être à l'origine de limites à l'augmentation des taux de charge en déchets dans les matrices. Afin d'étudier l'apparition des phénomènes de séparation de phases dans les verres nucléaires modèles du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$, où le lanthane modélise l'insertion d'actinides mineurs, nous avons étudié des verres démixtés des sous systèmes $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ et le sous système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$. L'étude microstructurale (MEB, TEM, EDX) et structurale (DRX) a été complétée par une analyse par spectroscopie RMN des noyaux ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{11}B . Des expériences REDOR $\{^{23}\text{Na}\} - ^{11}\text{B}$ et $\{^{27}\text{Al}\} - ^{11}\text{B}$, ainsi que des expériences de double résonance $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ HMQC et DHMQC ont été mises en œuvre afin de mettre en évidence l'existence de motifs structuraux impliqués dans la séparation de phase.

CM-08-1366

Matériaux hybrides constitués de liquides ioniques confinés dans un chalcogénure nanoporeux

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1366

G. Ori ¹, C. Massobrio ², B. Coasne ³.

¹MSE2, MIT-CNRS / ICG Montpellier - Cambridge (États-unis), ²IPCMS, CNRS - Strasbourg (France), ³MSE2, MIT-CNRS / ICG Montpellier - Cambridge (France).

Les matériaux hybrides constitués d'un matériau inorganique poreux rempli d'un liquide ionique (LI) représentent une nouvelle classe de matériaux ayant des applications prometteuses.[1-5] En raison de la grande surface spécifique des matériaux poreux (~ 10 à $500 \text{ m}^2/\text{g}$) et des propriétés particulières des LI telles qu'une faible volatilité, faible inflammabilité et une conductivité ionique élevée, ces matériaux trouvent des applications tels que le stockage d'énergie (batteries électrochimiques, supercondensateurs), la lubrification, ou des systèmes de drug delivery. En particulier, la grande polarisabilité de surface des chalcogénures (par rapport à la plupart des matériaux à base d'oxyde, comme par exemple les silices) représente un intérêt pratique pour la catalyse hétérogène et la séparation en phase gazeuse.

Dans ce travail, la structure et les propriétés dynamiques d'un LI confiné dans des nanopores de chalcogénure amorphes de différentes tailles sont étudiées par simulations moléculaires.[6-7] Nous abordons également l'effet de la chimie de surface en considérant les surfaces originelle et hydrogénée. Pour ces deux types de surface, la structure et la dynamique du liquide ionique confiné peuvent être décrites comme la somme d'une contribution de la surface résultant des ions en contact avec la surface et une contribution de bulk résultant des ions qui se trouvent au centre des pores. Par conséquent, la plupart des propriétés du liquide ionique confiné sont une fonction simple du rapport surface/volume du matériau poreux. Au contraire, la conductivité ionique du liquide ionique confiné, qui est une propriété dynamique collective, se trouve être semblable à celle du bulk. Ce travail met en lumière le comportement complexe des matériaux hybrides constitués de liquide ionique confiné dans des matériaux poreux inorganiques.

- [1] J. L. Bideau, L. Viau and A. Vioux, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1150.
- [2] L. Viau, C. Tournétilh, J.-M. Devoisselle and A. Vioux, Chem. Commun., 2010, 46, 228.
- [3] B. Coasne, L. Viau, A. Vioux, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1150.
- [4] G. Leyral, M. Ribes, L. Courthéoux, D. Uzio, and A. Pradel, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 2012, 4967.
- [5] G. Ori, F. Villemot, L. Viau, A. Vioux, B. Coasne, Mol. Phys., doi:10.1080/00268976.2014.902138
- [6] M. Celino, S. Le Roux, G. Ori, B. Coasne, A. Bouzid, M. Boero, C. Massobrio, Phys. Rev. B, 2013, 174201.
- [7] G. Ori, C. Massobrio, A. Bouzid, M. Boero, B. Coasne, *submitted*.

CM-08-1380

Structure locale du carbure de bore amorphe: caractérisation expérimentale et dynamique moléculaire ab initio

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1380

C. Pallier¹, G. Chollon¹, P. Weisbecker¹, C. Gervais², L.A. Truflandier³, H.E. Fischer⁴, F. Teyssandier¹, J.M. Leyssale¹.

¹LCTS UMR 5801 CNRS-Univ. Bordeaux-Herakles-CEA - Pessac (France),
²LCMCP, Université Paris 06 - Collège de France, - Paris (France), ³ISM UMR 5255 CNRS-Univ. Bordeaux-IPB - Talence (France), ⁴Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

La structure atomique fine des matériaux amorphes est souvent mal connue, en particulier pour les composés covalents contenant du bore en raison de la faculté de cet élément à former des liaisons tri-centriques. Dans cet exposé nous présenterons des modèles de carbure de bore obtenus par des simulations de trempe de liquide en dynamique moléculaire ab initio et nous les comparerons à des caractérisations expérimentales d'un carbure de bore amorphe obtenu par dépôt chimique à partir de la phase vapeur. Nous verrons que, moyennant une vitesse de trempe relativement lente, un très bon accord peut-être atteint entre les données issues de la diffraction des neutrons (facteur de structure et fonction de distribution de paire), et de la RMN du ¹¹B et celles obtenues à partir des modèles [1]. Ceci nous permettra de proposer un modèle structural réaliste et précis pour ces matériaux. En particulier, ces travaux permettent de conclure que, en accord avec la structure cristalline de B₄C [2,3], le matériau en question contient une forte proportion d'icosaèdres de type B₁₂, B₁₁C ou B₁₀C₂, et de carbone tétravalents. Les chaînes linéaires C(sp³)-B(sp)-C(sp³) présentes dans le cristal semblent par contre ne pas exister dans la phase amorphe où elles sont remplacées par un continuum amorphe formé de carbone tétravalent et de bore trivalent, en forte analogie avec les phases cristallines de type B₄C₃ prédites il y a quelques années sur la base de calculs ab-initio [4] mais jamais observées expérimentalement à ce jour.

- [1] C. Pallier, J.-M. Leyssale, L. A. Truflandier, A. T. Bui, et al., Chem. Mater. 25 (2013) 2618.
- [2] D. R. Tallant, T. L. Aselage, A. N. Campbell, D. Emin, Phys. Rev. B 40 (1989) 5649.
- [3] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, et al., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3230.
- [4] X. Guo, J. He, B. Xu, Z. Liu, et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13679.

AF-08-1437

Synthèse d'électrolytes solides à base de sodium dans les verres de chalcogénures : alternative au lithium ?

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1437

A. Brehault ¹, R. Boidin ², S. Cozic ¹, L. Calvez ¹, E. Bychkov ², P. Masselin ², X.H. Zhang ¹, D. Lecoq ¹.

¹UMR 6226 Institut des Sciences chimiques de Rennes, équipe verres et céramiques - Rennes (France), ²Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère - Dunkerque (France).

Actuellement, la production d'énergie et son stockage sous diverses formes permet de répondre à la demande globale. Néanmoins, les besoins liés aux nouvelles technologies (automobile, téléphonie, ...) nécessitent des capacités de stockage d'énergie toujours plus importantes.

Les électrolytes liquides à base de lithium sont disponibles depuis longtemps, cependant un certain nombre d'incidents orientent les recherches actuelles vers des électrolytes solides. Pour le moment, les meilleurs résultats dans ce secteur sont obtenus pour des verres ou des vitrocéramiques à base de soufre et de lithium. Dans le but de réduire les coûts de matière et explorer de nouvelles pistes, ce travail préliminaire présente une étude de la conductivité de verres chalcogénures à base de sodium.

Parmi les verres de chalcogénures, ce sont les verres à base de soufre qui possèdent la plus grande conductivité ionique. Pour cette étude, des travaux antérieurs [1] ont permis de mettre en avant le système $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ pour ses propriétés intrinsèques très intéressantes et la possibilité de dopage pour des applications optiques et de conductivité. Ces premiers travaux se focalisent, dans un premier temps, sur l'influence de différents sels de sodium, NaX ($\text{X}=\text{I}$ ou Cl) dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, au niveau des propriétés macroscopiques. Dans un second temps, l'évolution des paramètres de conductivité (conductivité à température ambiante et énergie d'activation) est analysée selon le pourcentage atomique de

sodium et la nature du sel. Enfin, ces résultats sont aussi discutés au regard d'autres verres de chalcogénures dopés lithium.

[1] Y.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V. Murin, E.G. Nedoshovenko, J. of Non-Cryst. Solids 256-257 (1999) 237-241

AF-08-1439

Structural, mechanical and optical properties within the TeO₂-GeO₂-ZnO new glassy system

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1439

N. Ghribi ¹, M. Colas ¹, T. Chotard ¹, J.R. Duclere ¹, P. Thomas ¹, R. Rebai ², A. Kabadou ².

¹CEC-SPCTS - Limoges (France), ²MesLab - Sfax (Tunisie).

TeO₂-based glasses have scientific and technological interest due to their attractive physical properties such as an excellent nonlinear response [1], high dielectric constant [2], high refractive index and good infrared transmission [3]. GeO₂ based glasses have a low T_g, a transparency in the near IR region [4]. These two glasses are classed as the heavy metal oxide glasses, with phonon energies ranging between 740 cm⁻¹ and 880 cm⁻¹ [5]. In the other hand zinc tellurium glasses are very stable and has been reported as a useful medium for ultra low loss (1dB 1000cm⁻¹) optical fibers for wave lengths in the 3,5-4 μm region [6]. So the combination of such three oxides is very interesting in the aim to prepare new glass having excellent optical and mechanical properties. In this work, glass formation domain within the TeO₂-GeO₂-ZnO ternary glassy system will be presented for the first time. Densities and characteristic temperatures were measured and studied as a function of GeO₂ and ZnO content. Glass transition temperature T_g is seen to increase with the replacement of TeO₂ by GeO₂ and/or ZnO, while density decreased. Optical properties were carried out using both transmission data and ellipsometry; refractive index and band gap were interpreted as functions of zinc oxide mole fraction for relevant glasses. Vibrational study was carried out by means Raman spectroscopy in an effort to follow the structural changes caused by mixing two typical glass formers with intermediary oxide, it was evidenced the formation of GeO₄ groups in the glass network mixed with TeO₄ and TeO₃ units. The macroscopic elastic properties (Young modulus, shear modulus and Poisson's ratio) will be evaluated by ultrasonic echography in infinite mode (USE) using piezoelectric transducers at 10MHz. Evolution of young modulus E and Poisson's ratio will be discussed function of ZnO content. The relations between the structure and the properties of these new

- glasses are discussed.
- [1] M. Dutreilh-Colas et al, Phys. Chem. Glasses 44 [5] (2003) 349.
- [2] D.R. Ulrich, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 595.
- [3] H. Burger, W. Vogel, V. Kozhukharov, Infrared Phys. 25 (1985) 395.
- [4] P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta, J. Non-Cryst. Solids 210 (1997) 23.
- [5] Animesh Jha , Billy Richards, Gin Jose, Toney Teddy-Fernandez ,Purushottam Joshi , Xin Jiang , Joris Lousteau. Progress in Materials Science 57 (2012) 1426–1491
- [6] R. El-Mallawany, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 93

CM-08-1539

Investigation expérimentale de la physico-chimie d'oxydes réfractaires en milieu silicates fondus

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1539

C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.

Institut Jean Lamour - Nancy (France).

La mise en contact d'oxydes réfractaires avec du verre fondu peut être observée dans de nombreuses applications industrielles. Trois exemples sont choisis ici : la zircone ZrO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 et la chromine Cr_2O_3 . Ils permettent d'illustrer l'approche systématique proposée afin d'approfondir la compréhension de la physico-chimie des oxydes dans ces milieux spécifiques et extrêmes (haute température, corrosivité), dont notamment leur limite de solubilité.

Dans le domaine aéronautique, la zircone stabilisée assure la protection des aubes de turbine sous forme de barrière thermique, et peut être en contact avec un verre de type CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$). La température et la composition du verre jouent sur l'équilibre de dissolution de la barrière thermique, mais peuvent induire également la précipitation de phases potentiellement protectrices [1].

La zircone, tout comme l'oxyde d'étain SnO_2 , sont en contact avec des verres sodocalciques dans le cadre d'autres applications (électrodes de fusion, réfractaires). Les paramètres température et basicité jouent également sur les équilibres de dissolution. La présence d'éléments d'addition du verre, comme CaO par exemple, peut entraîner la précipitation de phases moins solubles, telles que $Ca_2ZrSi_4O_{12}$ ou $CaSnSiO_5$ [2].

Enfin, les alliages chromine formeurs ont fait leurs preuves dans l'industrie verrière, l'oxyde de chrome développé à haute température étant protecteur pour l'alliage, grâce à sa très faible limite de solubilité en milieu silicate fondu [3]. Du fait des valences multiples de l'élément chrome dans le verre, les conditions oxydo-réductrices du milieu sont un paramètre supplémentaire qui peut avoir une grande influence sur la limite de solubilité de l'oxyde.

Un montage original a ainsi été développé afin de contrôler indépendamment les paramètres température, composition de verre et fugacité en oxygène. Le recoupement des résultats les plus significatifs apporte des éléments pour la compréhension de la chimie du milieu verre fondu.

[1] S. Kramer et al., J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 576

[2] P. Gateau et al., J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1135

[3] H. Khedim et al., J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2734

AF-08-1577

Les verres du système Na₂O-Bi₂O₃-TiO₂-P₂O₅ : Elaboration, caractérisation structurale et durabilité chimique

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1577

R. Aït Mouss¹, S. Krimi¹, A. El Jazouli², M. Couzi³, B. Glorieux⁴, T. Cardinal⁴.

¹LPCMI, Faculté des Sciences Aïn Chock, UH2C - Casablanca (Maroc), ²LCMS, URAC 17, Faculté des Sciences Ben M'Sik, UH2MC - Casablanca (Maroc), ³ISM, Université Bordeaux I - Bordeaux (France), ⁴ICMCB, Université Bordeaux I - Bordeaux (France).

Les verres à base de phosphates de titane sont très étudiés en raison de leur importance dans divers domaines tels que l'optique non linéaire [1,2]. Nous avons montré précédemment que le système Na₂O-TiO₂-P₂O₅ inclut la composition Na₅Ti(PO₄)₃ «50Na₂O-20TiO₂-30P₂O₅» qui existe sous forme cristalline et vitreuse [3]. La forme cristallisée appartient au type structural Nasicon. Le présent travail est relatif à l'étude du verre 50Na₂O-20TiO₂-30P₂O₅ modifié par l'ajout de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃. Nous décrivons la méthode de préparation de ces verres et leur caractérisation par des mesures de densité, analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopies Raman et de réflexion diffuse.

Les verres ont été synthétisés à partir des réactifs Na₂CO₃, Bi₂O₃, TiO₂ et (NH₄)₂HPO₄ par la méthode classique de fusion - trempe, à des températures voisines de 1000°C. La densité des verres a été mesurée par une méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Lorsque le taux de Bi₂O₃ augmente, la densité croît et le volume molaire diminue, indiquant la réticulation du réseau vitreux. Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c ont été déterminées par DSC. La valeur de T_g croît avec la teneur en Bi₂O₃, impliquant un renforcement du réseau vitreux. Les spectres DRX, des verres recuits au voisinage de la

température de cristallisation, montre la présence d'une phase de type Nasicon et d'autres phases non identifiées. La spectroscopie Raman a montré que tous les verres comportent des chaînes -Ti-O-Ti-O- analogues à celles observées dans les oxyphosphates de titane [4]. Les spectres de réflexion diffuse comportent des bandes dans le domaine 300 – 450 nm, attribuées aux transitions de l'ion Bi^{3+} et aux transferts de charge O-Ti et O-Bi. L'étude de la durabilité chimique a montré que l'introduction du bismuth améliore la résistance des verres à l'attaque par l'eau distillée, à des températures voisines de 90°C.

[1] E.M.Vogel, E.W. Chase, J.L.Jackel, B.J.Wilken, Appl. opt.28 (1989) 649-651.

[2] E.Fargin, A.Berthereau, T.Cardinal, J.J.Videau, A.Villesuzanne, G.Le Flem, Ann.Chim.Sci.Mat.23 (1998) 27-32.

[3] S.Krimi, A.El Jazouli, L.Rabardel, M.Couzi, I. Mansouri, G.Le Flem, J.Solid State Chem.102 (1993) 400-407.

[4] M.Chakir, A.El Jazouli, J.P.Chaminade, F.Bouree, D.de Waal, J.Solid State Chem.179 (2006) 18-28.

Nous remercions le projet d'Action Intégrée Partenariat Hubert Curien Volubilis N° MA/10/229.

AF-08-1706

Etude thermique et vibrationnelle des verres du système (0.5-xLi₂O)-xAO-0.5P₂O₅ avec (0≤x≤0.5 et A²⁺ = Pb²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1706

M. El Moudane ¹, M. Tabyaoui ¹, A. Guenbour ¹, A. Bellaouchou ¹, A. Ben Ali ¹, A. Sabbar ².

¹Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc), ²Equipe de Physico-chimie des matériaux et nanomatériaux: Dépollution, environnement et développement durable, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc).

Les verres phosphatés du système ternaire (0.5-xLi₂O)-xAO-0.5P₂O₅ avec (0≤x≤0.5 et A²⁺ = Pb²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺) ont été synthétisés par fusion à 1000 °C à partir des mélanges stoechiométriques Li₂CO₃, PbO (ZnO ou CdO) et (NH₄)₂HPO₄. La température de transition vitreuse T_g a été déterminée par analyse thermique calorimétrique différentielle à balayage. La caractérisation structurale de ces verres a été faite par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'introduction de l'oxyde de plomb (zinc ou de cadmium) à la place de l'oxyde de lithium est accompagnée d'un déplacement des bandes vers les hautes fréquences, ce résultat est attendu parce que la liaison plomb-oxygène (zinc-oxygène ou cadmium-oxygène) est plus covalente que la liaison lithium-oxygène ; ainsi les liaisons P-O dans P-O-Pb (P-O-Zn ou P-O-Cd) sont moins covalents que celles dans P-O...Li. Ce constat est en accord avec l'augmentation de T_g avec la teneur desdits oxydes, ceci est en faveur avec le caractère formateur de ces oxydes dans les verres étudiés.

CI-08-1742

Les verres de chalcogénures : particularités, propriétés et applications

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1742

A. Piarristeguy.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Les verres de chalcogénures sont les homologues des verres d'oxydes dans lesquels l'ion oxygène est remplacé par un ion chalcogène (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). La présence du chalcogène plus polarisable que l'oxygène et possédant une paire d'électrons libres plus active fait que les verres de chalcogénures possèdent des propriétés très différentes des verres d'oxydes. Ainsi, alors que les verres d'oxydes sont transparents essentiellement dans le domaine du visible, les verres de chalcogénures sont transparents dans l'infrarouge, la fenêtre étant d'autant plus déplacée vers l'infrarouge lointain que le chalcogène est lourd et polarisable. Alors que les verres d'oxydes sont des isolants, les verres de chalcogénures sont des semiconducteurs. Lorsqu'ils sont « dopés » par des ions alcalins ou argent, ils présentent des conductivités ioniques jusqu'à 1000 fois plus élevées que celle de leurs homologues oxydes. Enfin, ce sont des matériaux qui, soumis à des stimuli énergétiques optiques ou électriques (pulses laser ou électriques), présentent des modifications structurales marquées (effet Ovshinsky, changement d'indice de réfraction). Ces propriétés remarquables sont à l'origine des applications diverses des verres de chalcogénures: électrolytes pour le développement de batteries tout-solide et de mémoires ioniques, composants optiques pour le développement de dispositifs de vision nocturne ou de guides d'onde IR pour l'interférométrie spatiale ou la métrologie de l'environnement. Leur plus grand succès est certainement dans le domaine du stockage de l'information où utilisés sous forme de couches nanométriques, ils sont le matériau actif des CD et DVD-réinscriptibles. Ils font actuellement l'objet d'intenses recherches qui visent le développement de mémoires électriques susceptibles de remplacer les mémoires flash actuelles car potentiellement plus économes en énergie, plus rapides et plus durables que ces dernières.

Dans cette communication une comparaison entre les propriétés structurales, optiques et électriques des verres oxydes et chalcogénures sera d'abord présentée, puis quelques exemples sur les verres chalcogénures permettront d'avoir une vision claire des diverses applications originales de ce type de verres.

AF-08-1747

Influence de l'angle d'impact et de la masse projetée sur les propriétés d'un verre sodo-calcique sablé

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1747

A. Faci.

université ferhat abbas - Setif (Algérie).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'angle d'impact et de la masse de sable projetée sur les propriétés d'un verre sodo-calcique sablé. L'étude expérimentale est effectuée en utilisant quatre masses (20, 60, 100, 150g), la taille des grains de sable est de l'ordre de 1000 μ m, et trois angles d'impact (30, 60, 90°). La vitesse du flux d'air est de 25 m/s.

Les observations microscopiques montrent que les défauts sont réparties de manière aléatoire sur la surface exposée. Pour la même masse, le nombre de défauts augmente à mesure que l'angle d'impact augmente, de même pour le même angle le nombre de défauts augmente lorsque la masse de sable projetée augmente. Comme conséquence la perte de masse augmente. Le comportement du verre est lié à l'énergie cinétique des particules incidentes. La transmission optique T diminue régulièrement de 91.3% (verre non sablé) à 22%, à partir de l'état initial à une masse de 150g, dans le même temps la rugosité augmente et tend vers 12 μ m. la résistance mécanique chute fortement de 117MPa (verre non sablé) à 19.75MPa pour la masse 150gr et l'angle 90°.

CI-08-1755

Le verre et la transition vitreuse

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1755

A. Faivre.

L2C - UMR5221 CNRS/UM2 - Montpellier (France).

L'état vitreux est un état de la matière que l'on rencontre couramment dans le domaine des matériaux mais aussi dans le domaine de la géologie, du vivant, de la pharmacopée ou encore de la cuisine... La zone de température où un système passe de l'état liquide, pour lequel la mobilité des entités structurales est élevée, à l'état vitreux, pour lequel la structure peut être considérée comme figée sur le temps de l'expérience et la cristallisation empêchée, est qualifiée de domaine de transition vitreuse. Ce phénomène est étudié depuis de nombreuses années en sciences de la matière condensée et pourtant il n'existe pas actuellement de consensus quant à sa description théorique.

En dehors des aspects thermodynamiques qui accompagnent cette transition, qui n'est pas une transition de phase classique, ce phénomène présente un caractère cinétique marqué. Il est aussi associé à des processus relaxationnels complexes qui s'étendent sur une large gamme de temps. Dans cet exposé nous rappellerons ces caractéristiques typiques de la transition vitreuse et des matériaux vitrifiables. Et nous aborderons également les grandes idées proposées dans la littérature pour décrire cette transition.

CI-08-1761

Le verre nucléaire : acquis et perspectives

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1761

F. Bart, O. Pinet, I. Ribet.

CEA - Bagnols Sur Cèze (France).

Le verre nucléaire est le sous-produit de l'industrie électronucléaire qui concentre 97% de la radioactivité liée à la production d'électricité d'origine nucléaire. Ce matériau, fruit des recherches menées au CEA depuis les années 60, est produit industriellement par AREVA depuis les années 80 dans ses usines de Marcoule puis de La Hague. Il permet de conditionner durablement les solutions de produits de fission en répondant aux deux objectifs suivants :

- Réduire en volume et stabiliser sous forme solide ces déchets hautement radioactifs initialement liquides
- Satisfaire aux exigences de sûreté exigées pour un entreposage puis un stockage ultime en conditions géologiques.

Le verre nucléaire est un alumino-boro-silicate dans lequel une grande variété d'éléments radioactifs (une trentaine d'éléments chimiques différents) contribue à former ou à modifier le réseau vitreux. Ce verre chimiquement complexe doit posséder des propriétés de stabilité dans le temps du point de vue thermique (puisqu'il est soumis à l'auto-échauffement), chimique (pour résister à l'altération par l'eau dans le scénario de stockage géologique) et vis-à-vis de l'auto-irradiation (puisqu'il est radioactif).

Cet exposé a pour objectif de mettre en lumière les acquis, ainsi que les axes de recherches actuellement en cours dans le domaine des verres nucléaires. Nous nous intéresserons en particulier aux aspects liés à la formulation des matériaux, ainsi qu'aux procédés mis en œuvre. Les matériaux de type géopolymères, alumino-silicates hydratés actuellement en développement pour des déchets de faible ou moyenne activité, seront également abordés au cours de cet exposé.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Abdelouas A. [00483](#) | CM-08-483
Adam J.L. [01120](#) | CM-08-1120
Adamietz F. [01121](#) | CM-08-1121
Aït Mouss R. [01577](#) | AF-08-1577
Allix M. [01308](#) | CM-08-1308
Angeli F. [00436](#) | CM-08-436
Arena H. [00516](#) | CM-08-516
Attafi Y. [00257](#) | AF-08-257

B

Bart F. [01761](#) | CI-08-1761
Bellaouchou A. [01706](#) | AF-08-1706
Ben Ali A. [01706](#) | AF-08-1706
Ben Haj Amara A. [00257](#) | AF-08-257
Benavent V. [00471](#) | CM-08-471
Bendjemil B. [00164](#) | AF-08-164
Benoît R. [00909](#) | CM-08-909
Bister G. [00663](#) | CM-08-663
Boidin R. [01437](#) | AF-08-1437
Boué E. [00429](#) | CM-08-429
Boussard-Plédel C. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Braud A. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Brehault A. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437
Bureau B. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Bychkov E. [01437](#) | AF-08-1437

C

Calvez L. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437
Cambier F. [00663](#) | CM-08-663
Camy P. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Candolfi C. [00235](#) | CM-08-235
Canioni L. [00909](#) | CM-08-909
Cardinal T. [00909](#) | CM-08-909, [01121](#) | CM-08-1121, [01577](#) | AF-08-1577
Carlier T. [00652](#) | CM-08-652, [00981](#) | CM-08-981
Carreaud J. [00235](#) | CM-08-235
Castanie S. [00981](#) | CM-08-981
Caurant D. [00970](#) | CM-08-970
Célarié F. [01084](#) | CM-08-1084
Chahal R. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Charpentier F. [01120](#) | CM-08-1120
Charpentier T. [00429](#) | CM-08-429, [00436](#) | CM-08-436, [00970](#) | CM-08-970
Chollon G. [01380](#) | CM-08-1380
Chotard T. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Coasne B. [01061](#) | CM-08-1061, [01366](#) | CM-08-1366
Colas M. [01439](#) | AF-08-1439
Cormier L. [00970](#) | CM-08-970
Cornette J. [01084](#) | CM-08-1084
Couzi M. [01577](#) | AF-08-1577
Cozic S. [01437](#) | AF-08-1437
Cui S. [01120](#) | CM-08-1120

D

Delaizir G. [00235](#) | CM-08-235
Delaye J.M. [00662](#) | CM-08-662
Desmoulin J.C. [00909](#) | CM-08-909
Diallo B. [01308](#) | CM-08-1308
Doualan J.L. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Duclere J.R. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Dussauze M. [00909](#) | CM-08-909, [01121](#) | CM-08-1121

Dutreilh-Colas M. [01084](#) | CM-08-1084

E

El Jazouli A. [01577](#) | AF-08-1577
El Moudane M. [01706](#) | AF-08-1706
Escalier R. [00515](#) | CM-08-515

F

Faci A. [01747](#) | AF-08-1747
Faivre A. [01755](#) | CI-08-1755
Fargin E. [01121](#) | CM-08-1121
Fayon F. [01308](#) | CM-08-1308
Fischer H.E. [01380](#) | CM-08-1380
Foret M. [01061](#) | CM-08-1061
Fournier M. [00453](#) | CM-08-453
Frizon F. [00471](#) | CM-08-471
Frugier P. [00424](#) | AF-08-424, [00453](#) | CM-08-453

G

Garrabos Y. [01300](#) | CM-08-1300
Gervais C. [01380](#) | CM-08-1380
Ghribi N. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Giboire I. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
Gielesen W. [01120](#) | CM-08-1120
Gin S. [00453](#) | CM-08-453
Glorieux B. [01577](#) | AF-08-1577
Godon N. [00516](#) | CM-08-516
Guenbour A. [01706](#) | AF-08-1706
Guin J.P. [00483](#) | CM-08-483

H

Haines J. [01061](#) | CM-08-1061
Hayakawa T. [01084](#) | CM-08-1084

J

Jollivet P. [00424](#) | AF-08-424, [00436](#) | CM-08-436
Jóvári P. [00515](#) | CM-08-515

K

Kabadou A. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Karakurt G. [00483](#) | CM-08-483
Kartheuser B. [00663](#) | CM-08-663
Keen D.A. [01061](#) | CM-08-1061
Kint M. [01061](#) | CM-08-1061
Krimi S. [01577](#) | AF-08-1577

L

Lahaye M. [00909](#) | CM-08-909
Lardot V. [00663](#) | CM-08-663
Le Gac A. [00436](#) | CM-08-436
Lecoq D. [01437](#) | AF-08-1437
Lenoir B. [00235](#) | CM-08-235
Lerouge T. [00970](#) | CM-08-970
Leyssale J.M. [01380](#) | CM-08-1380
Lochegnies D. [00020](#) | CM-08-20
Lopes E.B. [00235](#) | CM-08-235
Loreal O. [01120](#) | CM-08-1120
Lucas J. [01120](#) | CM-08-1120

M

Majérus O. [00970](#) | CM-08-970
 Marquestaut N. [00909](#) | CM-08-909
 Marre S. [01300](#) | CM-08-1300
 Masselin P. [01437](#) | AF-08-1437
 Massobrio C. [01366](#) | CM-08-1366
 Méar F. [00981](#) | CM-08-981
 Mesbah A. [00429](#) | CM-08-429
 Michel K. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Micoulaut M. [00515](#) | CM-08-515
 Mokhtar F. [00257](#) | AF-08-257
 Montagne L. [00981](#) | CM-08-981
 Montouillout V. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
 Moreau P. [00020](#) | CM-08-20
 Motte C. [00663](#) | CM-08-663

N

Nazabal V. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Ndayishimiye A. [01084](#) | CM-08-1084
 Neuville D. [00970](#) | CM-08-970
 Nicoleau E. [00436](#) | CM-08-436
 Nivard M. [00483](#) | CM-08-483
 Nutal N. [00663](#) | CM-08-663

O

Ohorodniichuk V. [00235](#) | CM-08-235
 Ori G. [01366](#) | CM-08-1366

P

Pacaud F. [00662](#) | CM-08-662
 Pallier C. [01380](#) | CM-08-1380
 Panteix P.J. [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539
 Pelé A.L. [01300](#) | CM-08-1300
 Pellerin N. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
 Pereira J. [01120](#) | CM-08-1120
 Perret D. [00424](#) | AF-08-424
 Petit Y. [00909](#) | CM-08-909
 Petitjean C. [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539
 Piarristeguy A. [00235](#) | CM-08-235, [00515](#) | CM-08-515, [01742](#) | CI-08-1742
 Pinet O. [01761](#) | CI-08-1761
 Piovesan V. [00424](#) | AF-08-424
 Podor R. [00516](#) | CM-08-516, [00981](#) | CM-08-981
 Poelman M. [00663](#) | CM-08-663
 Polian A. [01061](#) | CM-08-1061
 Poulesquen A. [00471](#) | CM-08-471
 Pradel A. [00235](#) | CM-08-235, [00515](#) | CM-08-515

Q

Quetel L. [01120](#) | CM-08-1120
 Quételet L. [01300](#) | CM-08-1300

R

Rapin C. [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539
 Rebai R. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
 Rebiscoul D. [00516](#) | CM-08-516
 Ribet I. [01761](#) | CI-08-1761
 Robertson R. [00909](#) | CM-08-909
 Rodriguez V. [01121](#) | CM-08-1121
 Rouquette J. [01061](#) | CM-08-1061
 Rufflé B. [01061](#) | CM-08-1061

S

Sabbar A. [01706](#) | AF-08-1706
 Saitzek S. [00981](#) | CM-08-981
 Salanne M. [00662](#) | CM-08-662
 Sauvage T. [00483](#) | CM-08-483
 Schmucker E. [00283](#) | AF-08-283
 Schuller S. [00429](#) | CM-08-429, [00436](#) | CM-08-436
 Serruys Y. [00483](#) | CM-08-483
 Sire O. [01120](#) | CM-08-1120
 Starecki F. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Steins P. [00471](#) | CM-08-471

T

Tabyaoui M. [01706](#) | AF-08-1706
 Tariel H. [01120](#) | CM-08-1120
 Teyssandier F. [01380](#) | CM-08-1380
 Thomas P. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
 Toplis M.J. [00429](#) | CM-08-429
 Trégouët H. [00970](#) | CM-08-970
 Truflandier L.A. [01380](#) | CM-08-1380

U

Ull A. [00453](#) | CM-08-453

V

Vacher R. [01061](#) | CM-08-1061
 Vaney J.B. [00235](#) | CM-08-235
 Vilasi M. [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539
 Vincent-Balandier J. [00436](#) | CM-08-436

W

Weigel C. [01061](#) | CM-08-1061
 Weisbecker P. [01380](#) | CM-08-1380

Z

Zhang X.H. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437