



HAL
open science

**Du cristal au plomb jusqu'aux déchets domestiques :
Rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques.
Étude des systèmes PbO-SiO₂, PbO-Al₂O₃-SiO₂ et
PbO-CaO-SiO₂.**

Ilyes Ben Kacem

► **To cite this version:**

Ilyes Ben Kacem. Du cristal au plomb jusqu'aux déchets domestiques : Rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques. Étude des systèmes PbO-SiO₂, PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂.. Matériaux. Université Paris-Est 2017. Français. NNT : . tel-01794744v1

HAL Id: tel-01794744

<https://hal.science/tel-01794744v1>

Submitted on 14 May 2018 (v1), last revised 17 May 2018 (v2)

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

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

UNIVERSITÉ — — PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Ilyes Ben Kacem

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

***Du cristal au plomb jusqu'aux déchets domestiques :
Rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques.
Étude des systèmes $PbO-SiO_2$, $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ et
 $PbO-CaO-SiO_2$***

Thèse soutenue le 17/11/2017 devant le jury composé de :

Nadia Pellerin	<i>Rapporteur</i>	<i>Maître de conférences (Université d'Orléans)</i>
Sophie Schuller	<i>Rapporteur</i>	<i>Ingénieur de recherche (CEA-Marcoule)</i>
Laurent Cormier	<i>Examineur</i>	<i>Directeur de recherche (UPMC)</i>
Louis Hennet	<i>Examineur</i>	<i>Ingénieur de recherche (CNRS-CEMHTI)</i>
Laurent Gautron	<i>Directeur de thèse</i>	<i>Professeur (UPEM)</i>
Daniel Neuville	<i>Directeur de thèse</i>	<i>Directeur de recherche (IPGP)</i>

Introduction

Selon l'ONU, la population mondiale en 2050 avoisinera les 9,6 milliards d'individus. Ce chiffre peut être considéré comme une simple évolution naturelle liée aux progrès scientifiques en matière de santé ainsi que l'augmentation de l'espérance de vie au niveau mondial. Cependant, ces estimations nous emmènent à se projeter dans l'avenir sur une question cruciale : quelle est la quantité des déchets ménagers qui sera produite ? À l'état actuel, l'incinération se présente comme le meilleur moyen pour réduire le volume des déchets ménagers, en avoisinant 90 % de réduction. Cependant, l'incinération génère des sous-produits contenant des éléments chimiques très toxiques. Un de ces éléments toxiques est le plomb.

Une des solutions privilégiée pour la stabilisation de ces sous-produits d'incinération sera de les confiner dans des matrices vitreuses voire vitrocéramiques (tout dépendra de la durabilité chimique de la matrice et sa capacité de rétention de ces éléments toxiques). La composition chimique des sous-produits de l'incinération est très variée. Donc, une étude sur des verres de compositions chimiques simple semble nécessaire pour comprendre le comportement de ces éléments toxiques dans les verres.

D'autre part, le plomb est la quintessence même du verre cristal communément appelé "cristal au plomb". De plus, l'utilisation du plomb dans les verres ne se limite pas au cristal et s'étend vers d'autres utilisations comme les enceintes dopées au plomb. Ces enceintes sont utilisées dans les laboratoires de recherche comme barrière de protection contre les rayonnements ionisants (X, γ).

Dans ce cadre-là, on a synthétisé trois séries de verres au plomb dans les systèmes suivant : PbO-SiO_2 , PbO-CaO-SiO_2 et $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Lors de l'étude bibliographique, on s'est rendu compte que le rôle du plomb dans les verres binaires PbO-SiO_2 est déjà complexe. Cette complexité a attisé notre curiosité. Ainsi, la majeure partie de ce travail a été dédié à l'étude du rôle du plomb dans ces verres. Cependant, une étude sur des vitrocéramiques a été également effectuée. Cette étude a été effectuée lors d'un séjour scientifique de 3 mois, au laboratoire LAMAV (**L**aboratoire des **M**atériaux **V**itreux) de l'Université Fédérale de São-Carlos –Brésil.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres. Le premier chapitre détaille le contexte de l'étude et introduit les modèles de structures des verres d'oxydes. Dans la deuxième partie de ce chapitre, on présente un état de l'art détaillé des différentes études publiées sur les verres de silicate de plomb. Dans le deuxième chapitre, on évoque le choix des compositions étudiées ainsi que les méthodes d'élaboration des verres et des vitrocéramiques. Les différentes techniques d'analyses chimiques et structurales utilisées y sont également détaillées. Le troisième chapitre présente l'étude menée sur le rôle du plomb dans les verres simples PbO-SiO_2 . Le quatrième chapitre correspond à l'étude de l'effet de l'incorporation de l'aluminium dans les verres de silicates de plomb. On discute également du rôle joué par le plomb dans le système ternaire $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dans le chapitre cinq, on discute de l'effet du mélange des cations Pb et Ca dans le système ternaire PbO-CaO-SiO_2 . Enfin, le chapitre six est dédiée à l'étude des vitrocéramiques.

Sommaire

<i>Introduction</i>	3
I. Contexte de l'étude et état de l'art	8
I.1 Contexte de l'étude	8
I.1.1 L'incinération : fonctionnement et sous-produits	8
I.1.1.1 <i>Fonctionnement d'une UIOM</i>	8
I.1.1.2 <i>Les sous-produits de l'incinération</i>	10
I.1.2 Le plomb (Pb)	11
I.1.2.1 <i>Structure et propriétés de l'atome de plomb</i>	11
I.1.2.2 <i>La toxicité du plomb et ses effets biologiques</i>	12
I.1.3 La réglementation REACH	13
I.1.4 L'utilisation du plomb dans les verres	14
I.2 Etat de l'art	16
I.2.1 Le verre	16
I.2.2 L'état vitreux	16
I.2.3 Les verres d'oxydes	18
I.2.3.1 <i>Réseau aléatoire et classifications d'oxydes</i>	19
I.2.3.2 <i>Les verres silicatés</i>	22
I.2.3.3 <i>Les verres d'oxydes aluminosilicatés</i>	23
I.2.4 Les verres de silicates de plomb	24
I.2.4.1 <i>Revue de Rabinovich (avant 1976)</i>	24
I.2.4.2 <i>Évolution des connaissances depuis Rabinovich (après 1976)</i>	27
I.2.5 Les verres d'aluminosilicates de plomb et les verres de silicates de calcium et de plomb	40
Conclusion de l'étude bibliographique	42
II. Méthodologie expérimentale	50
II.1 Choix des compositions étudiées	50
II.2 Elaboration des verres	51
II.2.1 Les silicates de plomb (PbO-SiO ₂)	51
II.2.2 Les aluminosilicates de plomb (PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	54
II.2.3 Les silicates de calcium et de plomb (PbO-CaO-SiO ₂)	56
II.3 Elaboration des vitrocéramiques	58
II.4 Techniques expérimentales de caractérisation	59
III. Etude des verres de silicate de plomb	81
III.1 Introduction	81
III.2 Structure et propriétés de verres silicates et silicates fondus à base de plomb dans le système binaire PbO-SiO ₂ .	82
III.3 Données complémentaires	94
III.3.1 <i>RAMAN</i>	94
III.3.2 <i>Diffraction des rayons-X</i>	99
III.3.3 <i>XANES</i>	101
Conclusion	106
IV. Etude des verres d'aluminosilicate de plomb (PbO-Al₂O₃-SiO₂)	110

IV.1	Etudes des compositions du joint (R=1)	111
IV.1.1	Densité et volume molaire	111
IV.1.2	Viscosité et transition vitreuse	112
IV.1.3	Spectroscopie Raman	115
IV.1.4	Discussion	122
IV.2	Etudes des compositions du joint (SiO₂=50 mol%)	126
IV.2.1	Densité et volume molaire	126
IV.2.2	Viscosité et transition vitreuse	127
IV.2.3	Spectroscopie Raman	128
IV.2.4	Discussion	136
IV.3	Etudes des compositions du joint (R = 3)	139
IV.3.1	Densité et volume molaire	139
IV.3.2	Transition vitreuse	140
IV.3.3	Spectroscopie Raman	141
	Conclusion	145
V.	Etude des verres de silicates de calcium et de plomb (PbO-CaO-SiO₂)	149
V.1	Etudes des compositions du joint (R=PbO/CaO=1)	150
V.1.1	Densité et volume molaire	150
V.1.2	Viscosité et transition vitreuse	152
V.1.3	Spectroscopie Raman	154
V.2	Etudes des compositions du joint (SiO₂= 50 mol%)	163
V.2.1	Densité et volume molaire	163
V.2.2	Transition vitreuse	164
V.2.3	Spectroscopie Raman	164
	Conclusion	167
VI.	Etude des Vitrocéramiques	169
VI.1	Introduction	169
VI.2	Etude des verres dévitrifiés	171
VI.2.2	Dévitrification du verre PA50.00	176
VI.2.3	Dévitrification des verres PA60.20 et PA50.20	180
VI.2.4	Dévitrification des verres PC50.25 et PC60.20	186
VI.3	Etude du verre PC58.19.19	196
	Conclusion	198
	Conclusion générale	202
	Perspectives	206
	ANNEXE.I	208
	ANNEXE.II	209
	ANNEXE.III	212
	Résumé:	214
	Abstract:	214

I. Contexte de l'étude et état de l'art

I.1 Contexte de l'étude

I.1.1 L'incinération : fonctionnement et sous-produits

La gestion des déchets ménagers en France ne date pas d'aujourd'hui, c'est une préoccupation qui date de plusieurs centaines d'années. Ceci peut prendre son origine, en 1506, quand Louis XII décide d'instaurer une nouvelle taxe (appelée "taxe des boues et des lanternes") pour couvrir les frais du ramassage des ordures et leur évacuation. Suite à cela, plusieurs mesures ont été prises afin d'organiser la gestion des déchets jusqu'à l'invention de la « poubelle » en 1883. La poubelle vient du nom d'Eugène Poubelle (préfet de la Seine à l'époque) qui a imposé l'utilisation d'un récipient pour collecter les ordures ménagères. Avec la succession des années et l'évolution des modes de consommation, la réduction du volume des déchets produits par les ménages est sans nul doute un défi du présent et du futur.

L'incinération se présente comme une solution majeure dans le traitement des déchets ménagers dans les prochaines années. Ainsi, via son parc composé de 129 UIOM (Usine d'Incinération des Ordures Ménagères) en 2010 (ADEME, 2012), la France se situe au 7^{ème} rang européen pour la place qu'occupe l'incinération dans le traitement des ordures ménagères.

I.1.1.1 Fonctionnement d'une UIOM

Une description simplifiée d'une UIOM peut être résumée en trois principaux compartiments : un four pour la combustion, une chaudière pour la récupération de la chaleur et un système de traitement des fumées. Chaque partie a une utilité bien déterminée. Le four correspond à l'incinération au sens propre du terme et par conséquent la réduction des déchets. La chaudière permet de valoriser la chaleur produite en énergie (électricité et/ou chauffage urbain). Enfin, le système de traitement des fumées permet la filtration des fumées pour limiter la pollution de l'air. La **Figure I-1** montre un schéma plus détaillé de l'usine d'incinération de Passy (Haute-Savoie). Ce schéma est typique de l'ensemble du parc d'UIOM en France.

Lors du processus d'incinération, toutes les étapes sont importantes. L'ensemble des données est collecté via un suivi informatique. Ce suivi informatique permet de connaître le tonnage par produit et par transporteur ainsi que par commune afin d'établir la facturation. Cette facturation est importante pour les communes afin d'être inclus dans la taxe

d'habitation. C'est pourquoi, les camions se placent sur un pont bascule à l'entrée de l'usine afin de déterminer le tonnage avant et après le déchargement.

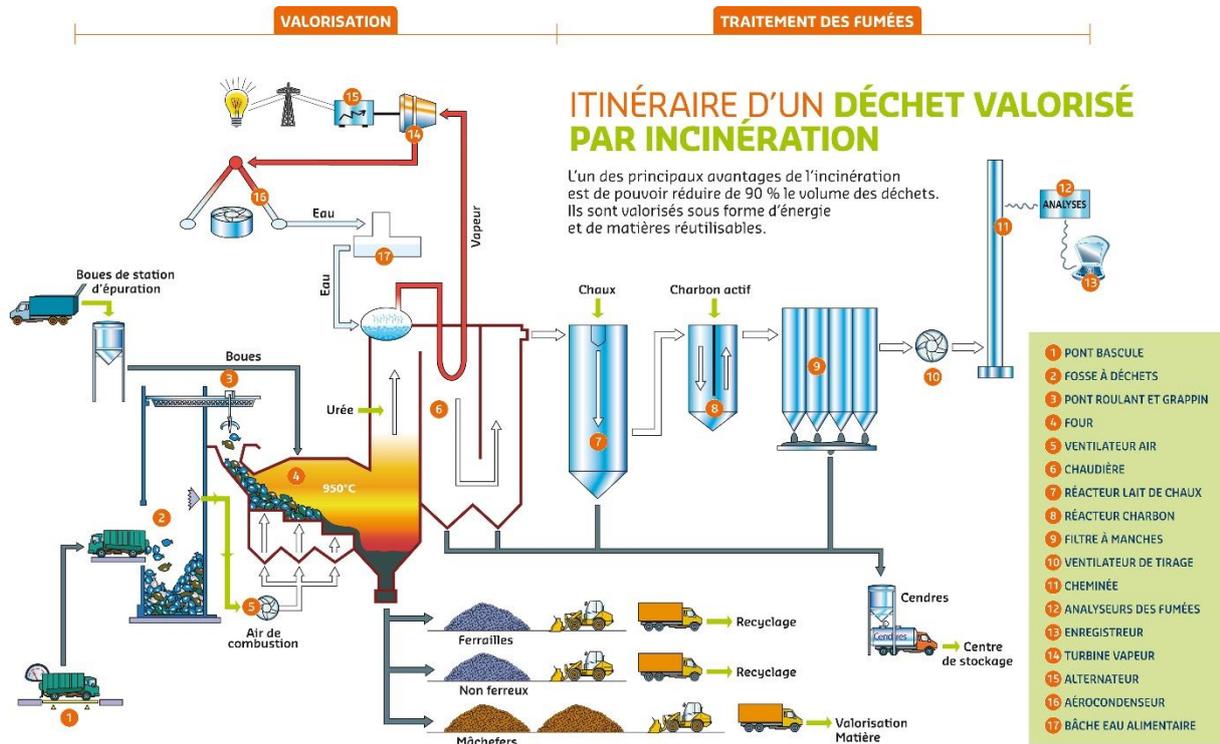


Figure I-1 : schéma d'usine d'incinération de Passy (Haute-Savoie).
 (<http://www.sitomvalleesmontblanc.fr>)

Suite au pesage, les camions déchargent les ordures ménagères ainsi que les refus de tri (les ordures qui ne peuvent pas être recyclées) dans une fosse profonde de stockage. Suite à cela, les déchets sont brassés par un grappin pour mélanger les ordures, puis ils sont transférés dans le four pour être incinérés.

Suite à la combustion et suivant le principe de toute installation électrique (gaz, nucléaire, etc.), la chaleur obtenue fait chauffer l'eau dans la tuyauterie et la transforme en vapeur. Ensuite, grâce à des pompes sous pression, la vapeur est envoyée vers des turbo-alternateurs pour produire de l'électricité. Enfin, la vapeur est récupérée et condensée pour être de nouveau injectée dans le circuit. Dans certains cas, une partie de la vapeur est dirigée vers le réseau de chauffage urbain. Ainsi, une première partie de valorisation des déchets est bouclée.

La deuxième partie de ce cycle d'incinération est le traitement des fumées. En effet, la fumée issue de la combustion contient: des gaz acides comme l'acide chlorhydrique (HCl), des métaux lourds comme le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) (qui se fixent sur les poussières)

et la dioxine. Le traitement de l'acide chlorhydrique gazeux s'effectue via une réaction de neutralisation par la chaux (I-1).



Quant à la dioxine, elle est absorbée par du charbon actif. Le charbon actif est utilisé parce qu'il possède une très grande surface spécifique qui permet le piégeage de la dioxine. Une fois filtrés, ces déchets sont acheminés vers des Centres des Stockage de Déchets de classe 1 (CSD1). Ces CSD de classe 1 sont réservés aux déchets dangereux stabilisés ou devenus inertes.

Pour finir, les métaux lourds présents dans les fumées d'incinération sont captés par deux électrofiltres placés au-dessus du four de combustion. Ensuite, ces poussières appelées aussi « cendres volantes » sont recueillies dans un silo à cendres. Ces cendres sont stockées dans des CSD 1 et forment avec d'autres résidus, les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinérations des Ordures Ménagères). Ceci nous amène à parler des sous-produits de l'incinération.

1.1.1.2 Les sous-produits de l'incinération

Bien qu'elle permette la valorisation énergétique via la production électrique, l'incinération génère aussi des sous-produits. Ces sous-produits se répartissent en deux catégories : la première catégorie correspond aux résidus qui ont résisté à la combustion et qu'on appelle les MIOM (Mâchefers d'Incinérations des Ordures Ménagères) ; la deuxième catégorie est celle citée juste au-dessus et correspond aux REFIOM.

- **MIOM**

En termes de quantité, les mâchefers présentent la majeure partie des sous-produits de l'incinération. Ainsi, pour une tonne de déchets incinérés, on obtient entre 200 et 250 Kg de mâchefers. Grâce à un champ magnétique, on extrait du mâchefer le maximum de ferrailles qui seront recyclées par la suite. Une fois la ferraille extraite, s'il ne contient pas de quantités intolérables de métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Ni,...), le mâchefer sera utilisé comme sous-couche routière ou bien comme matériau de comblement. Dans le cas contraire, ils sont placés dans des CSD 2 (Centre de Stockage de Déchets de classe 2).

- **REFIOM**

Même si leurs quantités sont moins importantes (environ 30 Kg par tonne de déchets incinérés), les REFIOM présentent le point faible de l'incinération. Par leur haute toxicité et

même s'ils sont stabilisés sous forme de béton, ils nécessitent un stockage spécifique. Ce stockage est coûteux et doit être toujours surveillé. La composition des REFIOM est très variée, mais ils contiennent des produits de base pour la fabrication de verre (silice, alumine...). Donc, une stabilisation des éléments toxiques tels que Pb et Cd peut être envisagée via la vitrification et ainsi valoriser ce type de déchets.

La vitrification des déchets est bien connue pour la stabilisation des déchets radioactifs ultimes issus du traitement du combustible utilisé dans l'industrie nucléaire. Si la vitrification des déchets radioactifs est déjà industrialisée depuis 1978, la vitrification des REFIOM est toujours au stade recherche. Ainsi, une étude préliminaire du comportement du Pb dans des matrices vitreuses, est primordiale.

I.1.2 Le plomb (Pb)

L'utilisation du plomb métallique par l'homme date du III^{ème} millénaire av. J.-C ([Paul Pascal, 1958](#)). Ceci explique son utilisation historique dans différents domaines (canalisations, incorporation dans les peintures, fabrication de jouets). Historiquement, on trouve que les romains ont utilisé des canalisations en plomb pour l'acheminement de l'eau dans leurs cités. De plus, des quantités importantes de plomb ont été utilisées sous forme de plaques pour couvrir la toiture de certains monuments. C'est le cas du Panthéon de Rome. Les romains avaient la conviction que le plomb pourrait se convertir en argent après une longue exposition à l'air ([encyclopédie Diderot et d'Alembert](#)). Enfin, durant la révolution industrielle, il y a eu une augmentation spectaculaire dans la production et l'utilisation du plomb. Ceci a conduit à une accumulation massive du plomb dans l'environnement. Par conséquent, la physico-chimie du plomb n'a pas cessé de préoccuper les scientifiques, de l'époque des alchimistes effectuant la lavure (opération qui consiste à retirer l'or et l'argent des cendres, terres ou creusets) ([encyclopédie Diderot et d'Alembert](#)) jusqu'à notre ère.

I.1.2.1 Structure et propriétés de l'atome de plomb

Selon la classification chimique du tableau périodique, le plomb (Pb) est un élément métallique qui fait partie des métaux post-transitionnels (Al, Ga...). Le plomb présente une faible résistance mécanique et une température de fusion inférieure aux métaux de transition (Cu, Zn...). L'ensemble des propriétés du plomb sont présentées dans le tableau I-1

Tableau I-1: Caractéristiques Physico-chimiques du Pb (Handbook of Chemistry and Physics, 2010)

Nombre atomique	82	Electronégativité	1.8
Masse atomique	207.2(1)	Etat redox	+II ou +IV
Température de fusion (°C)	327.46	Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Température d'ébullition (°C)	1749	Rayon ionique (Å) en fonction de la coordinance des ions [CN]	Pb ²⁺ [4py*]: 0.98** Pb ²⁺ [6]: 1.19** Pb ⁴⁺ [4]: 0.65** Pb ⁴⁺ [5]: 0.73**

*py : coordinance dans une structure pyramidale. **: D'après Shannon (1976)

Ces différentes caractéristiques seront nécessaires dans la discussion du rôle joué par le plomb au sein du réseau vitreux. Les valeurs de rayons ioniques présentés ci-dessus montrent que les rayons ioniques des ions Pb⁴⁺ sont plus faibles que ceux des ions Pb²⁺. Parmi ces valeurs de rayons ioniques, il faut retenir les valeurs des ions Pb²⁺, car, en solution ou dans les composés solides, ils sont beaucoup plus stables que les ions Pb⁴⁺. Cependant, on peut trouver les ions Pb⁴⁺ dans des solutions de certains sels comme l'acétate de plomb tétravalent (Pb(CH₃COO)₄) ou dans certains minéraux comme la Plattnerite et la Scrutinyite.

On peut voir dans le tableau ci-dessus que, le plomb présente une température de fusion très faible. En ajoutant à cela sa faible ductilité qui rendait sa déformation très simple, l'utilisation du plomb a été privilégiée dans différents domaines depuis le III^{ème} millénaire av. J.-C. Ainsi, la production de ce métal n'a cessé de se développer jusqu'à un passé récent. En effet la réglementation par rapport à l'utilisation du plomb a limité sa production ([article R. 4412-152 \(2008\)](#)).

1.1.2.2 La toxicité du plomb et ses effets biologiques

Si l'utilisation du plomb a été bien connue depuis une longue date, sa toxicité aussi a été mise en évidence depuis l'antiquité. Ainsi, la toxicité liée à l'exposition humaine à des niveaux de plomb importants a été reconnue par les romains et les anciens grecs. Cependant, l'effet toxique de faibles doses de plomb sur la santé humaine n'a été mis en évidence que vers la moitié du siècle dernier. Ainsi, les publications scientifiques sur l'effet du plomb sur la santé avoisinent les 29000 en 2012 ce qui fait de lui l'un des éléments le plus étudié

concernant l'effet toxique des éléments chimiques sur l'environnement ([National Toxicology Program. \(2012\)](#)).

Étant donné qu'il n'a aucun rôle physiologique chez l'être humain, la détection du plomb dans l'organisme va toujours être considérée comme une contamination. Cette contamination peut être d'origine digestive, respiratoire ou sanguine (mère et fœtus). Suite à la contamination, le plomb se distribue dans le sang, les tissus mous (muscles, tendons, etc.) et principalement dans les os où sa durée de vie est la plus longue.

La contamination au plomb peut causer des effets néfastes sur l'organisme humain indépendamment de l'âge, cependant, le risque est plus important chez les enfants. En effet, chez le jeune enfant, l'intoxication au plomb peut diminuer considérablement les performances cognitives et sensorimotrices même à faible dose (12 µg/L). De plus, une altération du développement staturo-pondéral et sexuel ainsi que l'acuité auditive peuvent se produire. On note que, la dose tolérée par litre de sang pour les professionnels en France, est de 400 µg/l ([article R. 4412-152 \(2008\)](#)). Chez les femmes enceintes, le plomb peut provoquer une altération du développement fœtal. Chez les adultes, l'intoxication au plomb peut augmenter les risques de détérioration des capacités intellectuelles, les maladies rénales, l'hypertension artérielle et peut également diminuer la fertilité masculine. Enfin, une intoxication aigüe au plomb correspond au saturnisme.

Les informations évoquées ci-dessus ne présentent que des généralités qui sont beaucoup plus développées dans les sites internet de l'OMS et du ministère de la Santé. On les a rappelées dans ce travail afin de souligner l'enjeu social de l'immobilisation du plomb dans une matrice de stockage et le maintien de son utilisation dans l'art de table et dans la protection contre les rayonnements ionisants. Comme il a été cité auparavant, la recherche concernant les effets du plomb sur la santé humaine est toujours d'actualité. Par conséquent, la réglementation concernant l'utilisation du plomb n'a pas cessé d'évoluer.

I.1.3 La réglementation REACH

REACH est l'acronyme en anglais de : **R**egistration (enRegistrement de toutes substances chimiques fabriquées ou importées sur le marché européen), **E**valuation (Evaluation des propositions d'essais, des dossiers d'enregistrement et des substances), **A**utorisation (Autorisation pour les substances extrêmement préoccupantes), of **C**hemicals (des substances CHimiques). Ce règlement concerne les pays de l'Union Européenne mais aussi les pays qui font partie de l'espace économique européen (Norvège, Islande et

Lichtenstein). Le règlement a pour objectif d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, face aux risques potentiels des substances chimiques. La spécificité de ce règlement est que l'évaluation est à la charge de l'industriel, cependant, les autorités européennes conservent un rôle de contrôle.

Étant donné qu'il est considéré comme inerte, le verre est exempté d'enregistrement sauf dans deux cas : s'il est considéré comme substance dangereuse conformément à la directive (67/548/CEE) ou bien, s'il contient des substances considérées comme dangereuses dans la directive (67/548/CEE). Pour le second cas, le verre sera exempté d'enregistrement si la concentration de ces substances ne dépasse pas une certaine limite, sinon, des tests de lixiviation seront effectués pour savoir si le verre sera exempté ou non.

La réglementation apporte une attention particulière aux métaux lourds. Ainsi, la directive européenne (84/500) qui régit les objets céramiques destinés à entrer en contact avec les aliments, concerne directement le plomb et le cadmium. Cette directive n'a cessé d'évoluer et a été étendue aux verres contenant ces deux éléments. La directive (84/500) n'est pas dissociée de la directive (69 /493/CEE datant du 15 décembre 1969). Cette dernière est relative au verre cristal. Via ces différentes directives (dont on ne cite que quelques-unes ayant un lien direct avec ce travail), on peut constater la complexité de la réglementation REACH. La dernière modification de REACH concernant le plomb et ses composés, date du 22 avril 2015 (règlement (UE) 2015/628). Dans le paragraphe n°8, le règlement prévoit une dérogation pour certains articles dont le niveau de migration escompté est faible, notamment le verre cristal. Ce paragraphe pourra encore être réévalué en 2019 suite à la présentation de nouvelles données scientifiques. C'est ainsi, que la recherche scientifique sur le rôle du plomb au sein du verre prend son importance pour l'industrie qui a l'obligation d'apporter de nouvelles données.

I.1.4 L'utilisation du plomb dans les verres

Grâce à sa grande fusibilité (la capacité de fondre sous une faible température de fusion), le plomb est considéré comme l'un des plus puissants fondants de la chimie. Ainsi, au IV^{ème} siècle avant J.-C, le plomb a été utilisé dans la fabrication des glaçures pour couvrir les surfaces des céramiques, afin d'imperméabiliser les céramiques, les protéger ou bien les décorer. Ce procédé d'émaillage de céramiques par le verre s'est répandu partout dans le monde, de l'orient à l'occident et perdure encore de nos jours. En ce qui concerne l'utilisation

propre du plomb dans les verres, il a fallu attendre 1676 pour que George Ravenscroft invente le cristal.

- **Le cristal**

Étant donné qu'il n'était pas connu pour être un maître verrier, mais plutôt un marchand de verre, l'attribution de l'invention du cristal à George Ravenscroft (1632-1683) peut toujours susciter un débat. De plus, on note qu'il a vécu quelques années à Venise où il a travaillé dans l'import/export du verre ([Christine MacLeod, Oxford University Press, 2004](#)). Suite à cela, il a ramené avec lui des artisans verriers dont Signor da Costa pour démarrer sa propre production verrière à Londres. Les Anglais ont appelé le nom de « flint » à ce verre au plomb, par rapport à l'utilisation de silex broyés comme source de silice pour la fabrication de verres ([Richet, 2007](#)). Grâce à son aspect brillant et lumineux, le succès du cristal ne s'est pas fait attendre. De plus, sa densité importante qui lui confère un indice de réfraction très important et son faible nombre d'Abbe lui ont ouvert le champ d'utilisations dans d'autres domaines comme les applications optiques. Après une utilisation importante dans les tubes cathodiques dans les anciens téléviseurs et qui a chuté (voire inexistante) face à la concurrence des écrans plats, l'utilisation actuelle du plomb dans les verres se limite généralement à deux domaines : d'une part, la protection contre les rayonnements ionisants, d'autre part, la fabrication des objets de grandes valeurs ou pour imiter les pierres précieuses. C'est dans ce dernier domaine qu'on trouve les manufactures de l'art de table comme Baccarat, Saint Louis, Daum, etc. Ainsi, on trouve le deuxième volet de l'importance de cette étude du côté industriel qui, comme cité auparavant, a la charge d'apporter des nouvelles données scientifiques sur la durabilité chimique des produits fabriqués. C'est pour cette raison qu'une étude en amont sur le rôle du plomb dans le réseau silicaté est, à notre sens, primordiale.

I.2 Etat de l'art

I.2.1 Le verre

Le verre est le premier matériau de synthèse produit par l'homme dont l'invention remonte à l'Âge du bronze (4500 ans environ (Richet, P, 2007)). Il est donc un matériau artificiel. Cependant, le verre existe également à l'état naturel. On trouve le verre volcanique comme l'obsidienne qui est produite par le refroidissement rapide des laves, les tectites qui sont obtenues par l'impact de météorites sur terre et les fulgurites issus de l'impact de la foudre. Le facteur commun, entre ces trois phénomènes, est la température atteinte très élevée et qui permet la fusion et le passage, suite au refroidissement rapide (trempe), à l'état vitreux.

I.2.2 L'état vitreux

La notion d'*état vitreux* comme étant un état physique de la matière, a été introduite pour la première fois par le chimiste Tammann dans sa monographie « the glassy state » (Tammann, 1933). Tammann considère que « *les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux* ». En effet, d'un point de vue physique, l'état solide repose sur l'étude des solides cristallins et la relation entre leurs propriétés physiques et la périodicité de leurs structures. Des tels systèmes périodiques ont souvent des descriptions simples à travers une maille élémentaire. Ceci réduit la définition de Tammann à l'effet unique de la perte de la périodicité cristalline. Dans son livre « le verre », Scholze (1981) considère que cette définition est large car elle englobe, par exemple, le gel de silice. Ainsi, il ajoute d'autres définitions comme celle de l'American Society for Testing Materials (ASTM): « *Le verre est un produit minéral obtenu par fusion et qui se solidifie sans cristalliser* ». D'autres définitions sont citées dans l'ouvrage, mais, selon l'auteur, elles sont toutes insuffisantes pour décrire précisément le verre. Scholze (1981) considère que, si on veut donner une définition au mot verre, il faut préciser si on le définit comme un matériau technique ou d'un point de vue physico-chimique. Enfin, l'auteur propose la définition suivante : « *D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé* ». Cette définition n'évoque pas l'état solide, mais plutôt un liquide surfondu « figé ». Dans son livre « les verres et l'état vitreux », Zarzycki (1982) propose une autre définition « *le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ». Cette définition est plus appropriée étant donnée l'importance de la transition vitreuse qui marque la différence entre les verres et les matériaux amorphes. En effet, les verres et les solides amorphes sont tous les deux des matériaux non-cristallins mais, seuls les verres présentent un phénomène de transition vitreuse (Zanotto et Mauro, 2017). Dans ce récent article qu'on invite vivement les lecteurs à consulter, les auteurs

évoquent les différentes définitions du verre depuis Tammann ainsi que des définitions dans des dictionnaires. Par ailleurs, ils considèrent que la binarité dans la définition du verre soit liquide soit solide, ne satisfait pas la complexité de l'état vitreux, qui combine les deux. Dans ce sens, Zanotto et Mauro (2017) proposent deux définitions dont l'une est courte à destination d'un public général et l'autre est plus détaillée, destinée à un public sélectif qui a une connaissance approfondie de l'état vitreux (doctorant, chercheurs, etc), ces définitions sont les suivantes :

-« *Glass is a nonequilibrium, non-crystalline state of matter that appears solid on a short time scale but continuously relaxes towards the liquid state* », « *Le verre est un état de la matière, hors-équilibre et non cristallin qui apparaît solide sur une échelle de temps court mais qui se relaxe de façon continue pour atteindre l'état liquide* » traduction libre.

-« *Glass is a nonequilibrium, noncrystalline condensed state of matter that exhibits a glass transition. The structure of glasses is similar to that of their parent supercooled liquids (SCL), and they spontaneously relax toward the SCL state. Their ultimate fate, in the limit of infinite time, is to crystallize* », « *Le verre est un état de matière condensé hors-équilibre et non cristallin qui présente une transition vitreuse. La structure des verres est similaire à celle de leurs liquides surfondus (LSF) parent, et ils se relaxent de façon spontanée pour atteindre l'état (LSF). Leur sort ultime, dans un temps infini, est de cristalliser* ».

Cette dernière définition est plus longue, mais plus complète que la première. Ces deux définitions sont basées sur l'évolution de la structure du verre en fonction du temps, de la trempe (liquide figé) jusqu'à l'infini (la cristallisation). Ces différentes définitions sont présentées ici pour dire que, jusqu'à nos jours, aucune définition générale du verre n'est considérée comme la seule et unique. Aucune discussion de ces définitions ne sera présentée ici. On va seulement considérer que le verre est un solide non-cristallin obtenu par le refroidissement d'un liquide et qui présente un phénomène de transition vitreuse.

La façon la plus simple de décrire la genèse de l'état vitreux est la présentation schématique de la variation du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température (**Figure I-2**). Pour obtenir un verre, il faut que la région du liquide surfondu (**Figure I-2**) soit parcourue avec une vitesse de refroidissement suffisante pour empêcher la cristallisation. À ce moment-là, la viscosité et le temps de relaxation structurale deviennent si importants que, à mesure que le refroidissement progresse, le liquide est incapable de s'équilibrer et sa structure non équilibrée, est figée. Ce phénomène qui marque le passage du liquide surfondu au verre

lorsque la température diminue, est la transition vitreuse. Étant donné que cette température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement, on parle plutôt de domaine de transition vitreuse. Par rapport au cristal (phase stable), le verre obtenu a un volume, une enthalpie et une entropie plus élevée, et une densité inférieure. On note qu'une définition alternative pour la température de transition vitreuse (T_g) est couramment utilisée: c'est la température à laquelle la viscosité est égale à 10^{12} Pa.s⁻¹.

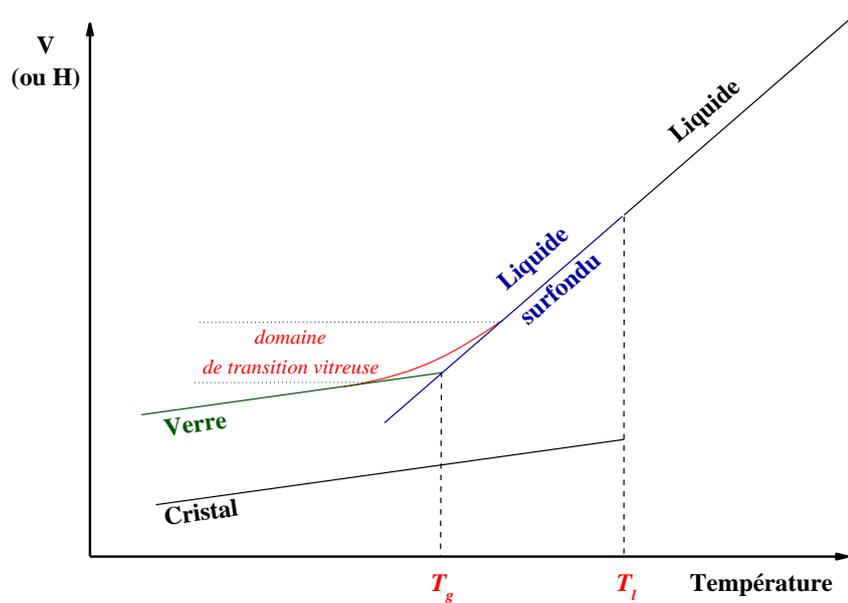


Figure I-2 : Représentation schématique de la variation du volume ou (de l'enthalpie) en fonction de la température pour différents états de la matière en équilibre (liquide, liquide surfondu et cristal) et hors équilibre (le verre). T_g et T_l sont respectivement les températures de transition vitreuse et du liquidus.

Contrairement au cristal, qui est un matériau ordonné via la périodicité de sa structure de base (la maille élémentaire), le verre possède une structure désordonnée. Comme cette structure désordonnée empêche la diffraction de Bragg, aucune description d'ordre à longue distance n'est possible à partir d'une unité élémentaire. Ainsi, différentes hypothèses sur la structure du verre ont été proposées (Zarzycki, 1982).

I.2.3 Les verres d'oxydes

Dans le cadre de cette étude, les verres oxydes peuvent être définis comme étant les verres dans lesquels l'oxygène est la seule espèce anionique. On y trouve des oxydes qui peuvent former des verres, soit seul (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ..), soit en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Une infinité de verres est possible en associant un ou plusieurs

oxydes en proportions variables. Pour étudier l'aptitude d'un oxyde à former un verre, plusieurs modèles relatifs au réseau vitreux ont été établis. Ces modèles sont basés sur des critères cristallographiques ou sur la nature des liaisons (type de liaison et force de liaison). Une description détaillée des différents modèles est déjà présentée dans Scholze, (1981, chapitre n°2) et Zarzycki (1982, chapitre°3).

Dans les sous-sections qui suivent, les informations structurales présentées sont réduites, car, elles ont déjà été présentées et représentées dans plusieurs thèses (Hiet, 2009 ; Cochain, 2009; Veron, 2010.). Pour avoir une vision générale sur les verres, j'invite le lecteur à consulter les livres de Scholze (1981) ou Zarzycki (1982) (ouvrages en français) et de Shelby (1997) ou Mysen et Richet (2005) (ouvrages en anglais).

1.2.3.1 Réseau aléatoire et classifications d'oxydes

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure dans un verre est celui du réseau aléatoire « *random network theory* » et qui prend ses origines de l'étude de Zachariasen (1932). Dans son étude, Zachariasen présente certaines règles pour expliquer les tendances de la formation d'un verre. En effet, en examinant les structures formées par différents polyèdres de coordination, il a montré que les oxydes susceptibles de vitrifier, doivent satisfaire les règles suivantes :

- Un atome d'oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations.
- La coordinence du cation doit être petite.
- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- Trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces règles ont été utilisées par Zachariasen pour la description de la structure désordonnée des verres oxydes (**Figure I-3**) et ont été appuyées expérimentalement par la Diffraction des Rayons-X (DRX) sur des verres de silice par Warren (1933).

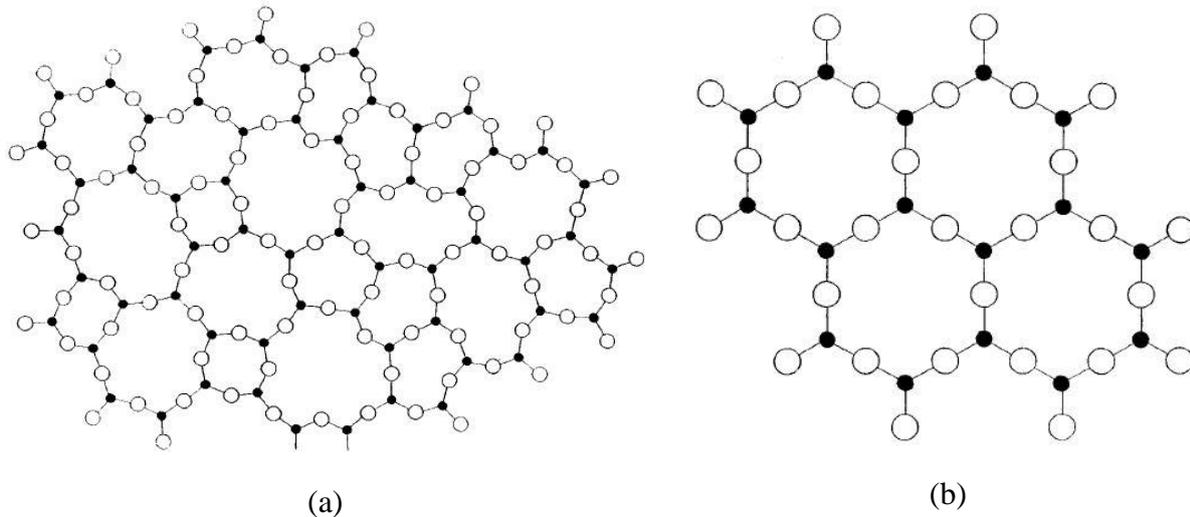


Figure I-3 : Représentation schématique en deux dimensions de la structure d'un verre (a) et d'un cristal (b) de composition SiO₂ d'après Zachariasen (1932)

À partir des règles de Zachariasen, il en résulte une classification des cations métalliques, dans les verres oxydes, en trois catégories :

- **Les cations formateurs de réseau**

Les cations formateurs sont généralement ceux qui, en s'associant avec l'oxygène, peuvent former un verre à eux seuls. Les cations les plus courants sont Si⁴⁺, Ge⁴⁺ et B³⁺. Ces cations établissent avec l'oxygène des liaisons principalement covalentes pour former des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4) qui constituent les unités de base du réseau. Ces formateurs de réseau sont les éléments les plus importants dans la fabrication du verre, car, ils constituent la première source de structure.

- **Les cations modificateurs de réseau**

Les cations modificateurs sont tous les cations qui ne peuvent pas intégrer le réseau vitreux et vont se positionner dans les interstices du réseau. Ce sont essentiellement les alcalins (Li, Na, K...) et les alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr...). Ces éléments possèdent un rayon ionique important et une charge faible, et contrairement aux cations formateurs, ils forment des liaisons ioniques avec l'oxygène. Dans leur rôle modificateur, dans un verre de silicate par exemple, ces cations dépolymérisent le réseau, en rompant les ponts Si-O-Si et en introduisant des oxygènes non pontants dans le réseau (**Figure I-4**).

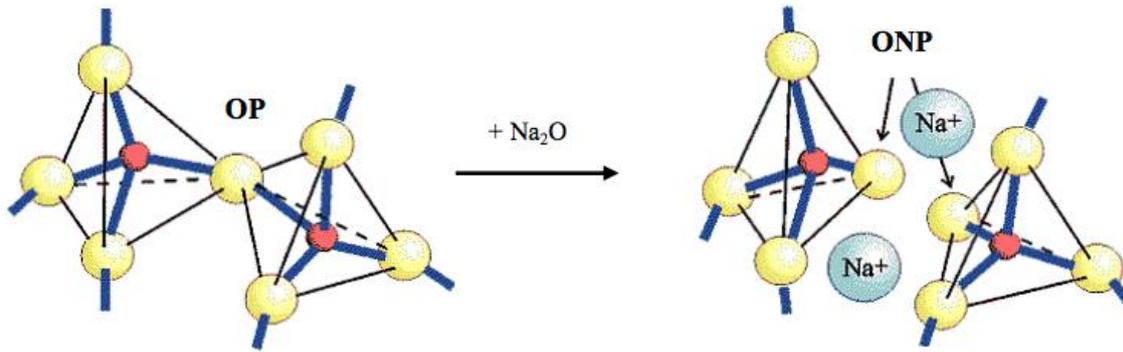


Figure I-4 : Rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice, d'après Zarzycki (1982). La rupture de la liaison forme des oxygènes non pontants (ONP) associés aux ions sodium. Si, en rouge ; O, en jaune. OP = Oxygène Pontant.

D'après Zachariasen (1932) et Warren (1941), les cations modificateurs se répartissent de façon aléatoire dans le réseau vitreux. Cette description a été, par la suite, mise en défaut par Greaves et al. (1981) qui montrent que dans un verre deux sous-réseaux coexistent : des régions constituées de formateurs de réseau, sont entourées de chenaux de percolation composés par les modificateurs de réseau. Greaves (1985) propose ainsi le modèle du « réseau aléatoire modifié ».

Les cations modificateurs peuvent avoir un second rôle, lorsqu'ils sont introduits dans un réseau vitreux formé de polyèdres présentant un déficit de charges. C'est le cas des verres d'aluminosilicates. Dans ces verres, les cations modificateurs contribuent à stabiliser les tétraèdres (AlO_4^-) en compensant la charge de ces derniers. Dans ce cas-là, ils sont appelés compensateurs de charge.

Le rôle des modificateurs est important du point de vue industriel car, en dépolymérisant le réseau, ils permettent de baisser la température d'élaboration du verre. Dans l'industrie verrière, les modificateurs de réseau sont communément appelés des fondants alors que les formateurs, sont des vitrifiants.

- **Les cations intermédiaires**

Les cations intermédiaires sont des cations qui peuvent être, suivant les compositions dans lesquelles ils entrent, soit modificateurs, soit formateurs. Ces éléments ne peuvent pas former un verre à eux seuls. C'est le cas des cations Al^{3+} qui peuvent entrer en substitution du silicium en CN 4 dans les verres silicatés (Scholze 1981, Zarzycki 1982). D'autres éléments

sont considérés comme des éléments intermédiaires, parmi eux, le plomb (Scholze 1981, Zarzycki 1982).

Dans Zarzycki (1982), on remarque que cette classification des cations en formateurs, modificateurs et intermédiaires, a été reprise dans différents modèles décrivant l'aptitude des oxydes à la vitrification (Sun, 1947 ; Stanworth, 1948). On note que la délimitation entre oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs est un peu arbitraire. En effet, la formation d'un verre va dépendre principalement du procédé de préparation et la vitesse de refroidissement critique, requise pour la vitrification. D'autre part, certains cations comme le plomb, possèdent une forte polarisabilité (liée à l'existence d'une paire d'électrons non-liante) qui pourrait être responsable de la stabilité des verres silicatés à forte teneur en plomb (Fajans et Kreidl, 1948).

1.2.3.2 Les verres silicatés

Les verres silicatés sont simplement définis comme ceux contenant l'oxyde formateur le plus répandu: SiO₂. Le verre de silice pure (appelé également «verre de quartz») est le verre archétype du réseau vitreux. Comme pour le quartz cristallin, le verre de silice est construit d'unités tétraédriques (SiO₄) où chaque oxygène forme un pont Si-O-Si. Dans l'état vitreux, les tétraèdres sont liés entre eux avec une large distribution de liaisons Si-O-Si et d'angles de torsion (Mozzi et Warren, 1969 et Poulsen et al., 1995).

Lorsqu'on associe un oxyde modificateur à la silice, Na₂O par exemple, on forme un verre binaire. L'introduction du sodium va rompre les liaisons Si-O-Si (**Figure I-5**) et entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté. L'oxygène engagé dans une liaison avec deux cations formateurs de réseau est appelé Oxygène Pontant (OP) « Bridging Oxygen (BO), en Anglais ». Une fois la liaison rompue par le cation modificateur, on obtient un oxygène lié à un seul silicium, celui-ci est appelé Oxygène Non Pontant (NOP) « Non Bridging Oxygen (NBO). Dans le reste du manuscrit, on utilise l'acronyme anglais pour désigner les oxygènes pontants et non pontants. La distribution des NBO parmi les ions Si est, par convention, représentée par la distribution des espèces Q^n , où Q désigne un ion Si tétracoordonné et n (0 à 4) le nombre d'oxygène pontants par tétraèdre. Ainsi, cinq types de tétraèdres silicatés peuvent être définis (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4) (**Figure I-5**). Une unité Q^4 correspond à un tétraèdre SiO₄ lié à quatre autres tétraèdres SiO₄ via des oxygènes pontants alors que, une unité Q^0 correspond à un tétraèdre n'ayant aucune liaison avec des tétraèdres silicatés voisins.

Cette unité Q^0 est totalement déconnectée du réseau vitreux, ses charges négatives sont compensées par les cations modificateurs.

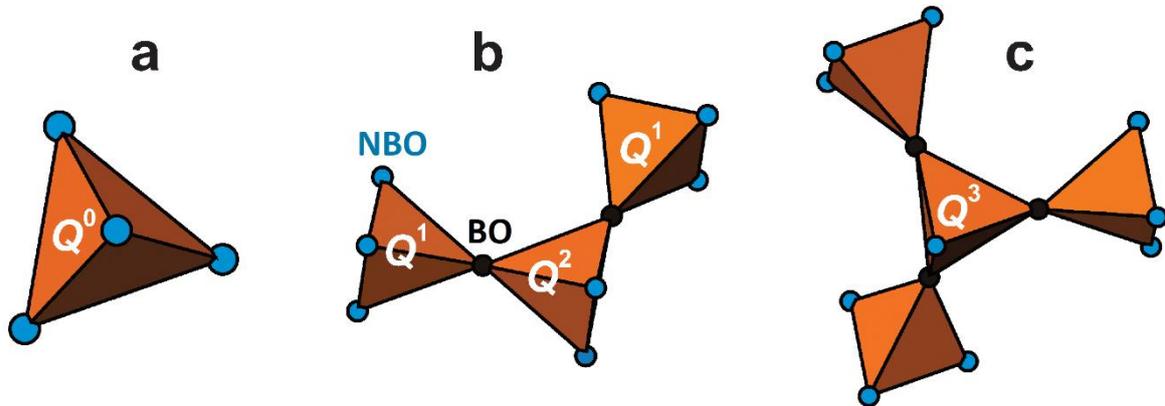
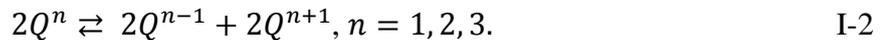


Figure I-5 : Représentation schématique des espèces tétraédriques Q^n d'après Edén (2012). a) tétraèdre isolé Q^0 , b) espèces Q^2 liés à deux espèces Q^1 et c) espèce Q^3 . L'espèce Q^4 sera liée à quatre tétraèdres. NBO = Non-Bridging Oxygen ; BO = Bridging Oxygen.

La distribution des espèces Q^n dans les verres de silicate binaires a été longtemps limitée à deux modèles, binaire et statistique (voir la revue d'Edén, 2012). Dans le modèle binaire, il existe au maximum deux espèces Q^n alors que, dans le modèle statistique, la distribution est aléatoire. Dans les verres binaires de silicates alcalins, il y a un consensus sur une distribution des espèces Q^n suivant la réaction (I-2) (Stebbins, 1987; Maekawa et al., 1991, voir la revue d'Edén, 2012 pour plus de références).



On note que, selon ces modèles, la formation d'un verre est limitée à 66,7 mol% d'oxyde modificateur introduit dans le réseau silicaté. A cette teneur, il ne devrait y avoir que des monomères isolés Q^0 .

1.2.3.3 Les verres d'oxydes aluminosilicatés

L'introduction de l'alumine dans un verre binaire MO-SiO₂ rend l'étude de la structure du verre plus complexe. On a vu précédemment que l'aluminium est classé comme un cation intermédiaire c'est-à-dire que, selon la composition chimique, il peut être formateur ou modificateur de réseau. Par conséquent, il est capable de modifier substantiellement la structure et les propriétés du réseau en fonction de la composition du verre. En tant que modificateur de réseau (dans le système Al₂O₃-SiO₂ par exemple), l'aluminium est en coordinence 6 et forme des unités (AlO₆)³⁻ (Scholze, 1981). En tant que formateur de réseau, l'aluminium va substituer le silicium en formant des entités (AlO₄)⁻ et il est en coordinence 4 (Merzbacher et al., 1990). Pour assurer l'électroneutralité du réseau, la charge négative est

alors compensée par le cation modificateur qui devient alors un *compensateur de charge*. Le type de modificateur de réseau (M) joue un rôle important dans la coordinence de l'aluminium. Le diagramme de phase des aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux est composé de deux domaines, nommée peralcalin et peralumineux. Le joint séparant ces deux domaines est nommé « joint méta-alumineux ». Dans le domaine peralcalin où le rapport $[MO]/[Al_2O_3] > 1$, il a un excès d'alcalins ou d'alcalino-terreux pour compenser le déficit de charge de l'aluminium qui se trouve en coordinence 4 (Al^{IV}). Dans le domaine peralumineux où le rapport $[MO]/[Al_2O_3] < 1$, le nombre des compensateurs de charge est en défaut par rapport à l'aluminium. Dans le joint méta-alumineux ($[MO]/[Al_2O_3] = 1$), tous les ions M compensent les charges apportées par les tétraèdres (AlO_4^-), ces verres sont supposés être totalement polymérisés et ne plus avoir de NBO. Dans les deux domaines ainsi que le joint méta-alumineux, l'aluminium est principalement en coordinence 4. Cependant, dans plusieurs études (Stebbins et al., 2000, Neuville et al., 2004, 2006, 2007) il a été montré que l'aluminium peut être en coordinence 5 (Al^V) voire 6 (Al^{VI}) dans le domaine peralumineux où il est excédentaire. La proportion d' Al^V et d' Al^{VI} varie avec la teneur en alumine et avec le cation compensateur de charge (Neuville et al., 2008 ; Novikov et al., 2017).

I.2.4 Les verres de silicates de plomb

A l'échelle du laboratoire, les monoxydes de plomb ne se sont pas révélés vitrifiables sous aucune condition. Cependant, des verres au plomb stables peuvent être obtenus avec l'ajout d'une troisième espèce élémentaire. Cette espèce peut être anionique, c'est le cas des systèmes d'oxohalogénure de plomb, ou cationique dans les systèmes de verre oxyde. Étant donné que la silice est l'oxyde archétype pour former un verre, il n'est pas surprenant que, le système binaire de silicate de plomb ($PbO-SiO_2$) soit devenu le modèle type pour étudier le rôle structural de Pb^{2+} dans les verres oxydes. Ainsi, on trouve une riche littérature d'études expérimentales sur ces verres. Dans cette partie j'ai essayé de résumer les différentes hypothèses présentées dans ces travaux par rapport à l'arrangement structural du plomb dans les verres du système $PbO-SiO_2$ ainsi que le rôle intermédiaire du plomb (formateur-modificateur).

I.2.4.1 Revue de Rabinovich (avant 1976)

Rabinovitch (1976) présente une excellente revue sur les verres au plomb. Cette revue présente des études sur des verres au plomb dans différents systèmes: silicates, germanates, borates et borosilicates de plomb. Une section sur la cristallisation des verres au plomb est

également présentée. On note que plusieurs références n'ont pas pu être consultées, car, elles ne sont citées que dans la présente revue. Ainsi, on a fait référence à la revue dans le cas où la référence citée n'a pas pu être vérifiée.

L'ordre à courte distance autour du plomb dans les verres de silicates de plomb a été principalement étudié par diffraction des rayons X. La majorité des études citées dans la revue ont été effectuées en utilisant des sources de rayons X de laboratoire pour déterminer la fonction de corrélation de paires $G(r)$. La première étude structurale des verres de silicates de plomb a été effectuée par Bair (1936) pour des compositions contenant de 10 à 60 mol% PbO . Les distances obtenues ont été attribuées de la manière suivante : Si-O (1.6 Å), Pb-O (2.5 Å), O-O (2.65 Å), Pb-Si (3.8 Å) et Pb-Pb (7 Å) (Figure I-6). Au vu de ces résultats, Bair (1936) suppose que, même à forte teneur en plomb, les interactions Pb-Pb dans le réseau vitreux sont négligeables. Ainsi, il considère que le réseau vitreux est un réseau tridimensionnel continu composé de tétraèdres de silice et d'atomes de plomb, orientés de manière aléatoire. De plus, selon Bair (1936), aucune indication de la présence d'un arrangement structural autour du plomb ne peut être considérée.

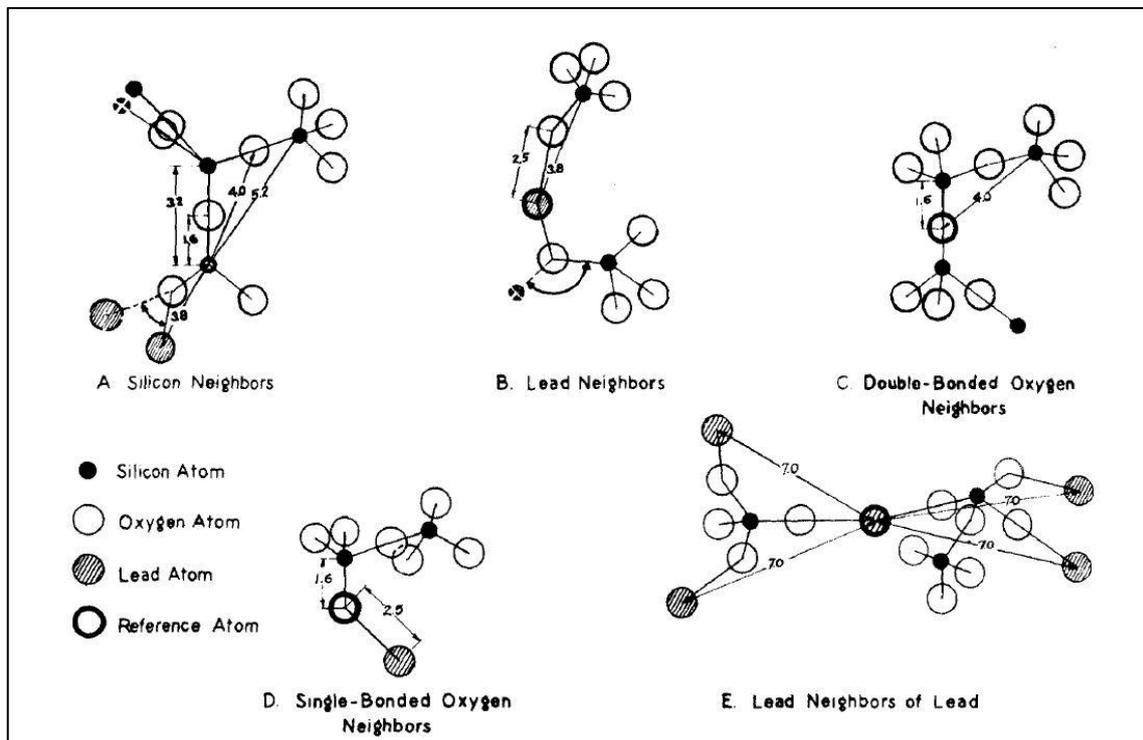


Figure I-6 : Distances des proches de Si, O et Pb dans les verres $PbO-SiO_2$ d'après Bair (1936).

D'après Rabinovitch (1976), l'hypothèse de Bair (1936) a été contestée par Krogh-Moe (1958) qui considère que l'interaction Pb-Pb n'a pas été bien attribuée. Ce dernier, à partir d'analyses de diffraction des rayons X sur un verre PbO (58.8 mol%)-SiO₂ (41.2 mol%), observe des distances plus ou moins similaires à Bair (1936). Cependant, il rapporte la présence d'un large pic à 3.9 Å qu'il attribue principalement à des interactions Pb-Pb. De plus, il considère que la distance Pb-O est à 2.27 Å et devrait conduire à une coordinence autour du Pb entre 6 et 10. Au vu de ses résultats, Krogh-Moe (1958) considère que la structure des verres de silicate de plomb à haute teneur en plomb ne peut pas être décrite par la théorie du réseau aléatoire. Plusieurs études de diffraction des rayons X se sont succédées par la suite (Bagdykyants et Alekseev, 1960 ; Brosset, 1963) pour décrire la structure des verres de silicates de plomb. Enfin, le résultat principal de l'ensemble des études de diffraction des rayons X présentées dans la revue est que, à forte teneur en plomb, le réseau tridimensionnel n'est plus présent mais, il est remplacé par des chaînes bidimensionnelles ou des tétraèdres isolés, liés entre eux par des ions de plomb. Une dernière étude présentée dans la revue, sur les verres de silicates de plomb, est celle de Mydlar et al. (1970). Cette étude évoque une similitude structurale entre la forme cristalline du monoxyde de plomb PbO obtenue par diffraction de neutrons par Leciejewicz (1961) et les verres de silicates de plomb à forte teneur de PbO. Ainsi, les auteurs concluent que l'environnement local autour du plomb est composé de quatre atomes d'oxygène situés dans un seul hémisphère avec des distances qui varient entre 2.2 à 2.8 Å, l'autre hémisphère contenant un doublet non-liant (E). Il propose ainsi la possibilité d'avoir un arrangement structural autour du plomb et la formation de liaison Pb-O-Pb (Figure I-7).

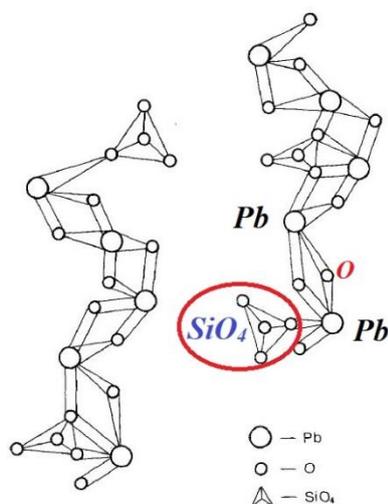


Figure I-7 : Structure d'un verre à forte teneur en plomb d'après Mydlar et al. (1970).

1.2.4.2 Évolution des connaissances depuis Rabinovich (après 1976)

Dans cette section, on va essayer de résumer quelques études qui ont été publiées après la revue de Rabinovich. Étant donné le nombre important de publications, on les a regroupées par la technique expérimentale utilisée.

- **Identification chimique des polyanions de silicate**

Dans la figure précédente (**Figure I-7**), la structure du verre à forte teneur en plomb, est simplifiée car elle ne prend en compte que des espèces tétraédriques SiO_4 isolées. Götz et al. (1976a, 1976b) ont développé une méthode d'analyse chimique directe (chromatographie) pour mesurer la distribution de polyanions silicatés dans des silicates insolubles. Ensuite, ils ont appliqué cette méthode sur des cristaux et des verres de silicate de plomb. Ainsi, ils ont mis en évidence une distribution polyanionique d'espèces silicatées dans les verres (2PbO-SiO_2), c'est-à-dire qu'à 66 mol% PbO on pourrait avoir des monomères $(\text{SiO}_4)^{4-}$, des dimères $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ et des trimères $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$.

- **Diffraction des rayons X et de neutrons**

Comme pour la revue, après 1976, plusieurs études de diffraction sur des verres de silicate de plomb ont été publiées (Morikawa et al., 1982 ; Imaoka et al., 1986 ; Hoppe et al 2003). Afin de déterminer l'ordre à courte distance autour du plomb, d'autres études ont utilisé la diffraction de neutrons (Yamada et al., 1986) ou la combinaison des deux techniques (Suzuya et al., 1997 ; Takaishi et al., 2005 ; Kohara et al 2010 ; Alderman et al., 2013). La majorité de ces études ont été effectuées sur des compositions contenant 30 à 66 mol% PbO. Alderman et al. (2013) et Takaishi et al. (2005) sont les seuls à présenter des données de verres ayant une teneur en plomb plus importante, 80 mol% PbO et 89 mol% PbO respectivement. Ces valeurs sont à prendre avec précaution. En effet, Takaishi et al. (2005) présentent une densité de 7.5 pour le verre à 89 mol% PbO, ce qui n'est pas en accord avec une telle teneur en plomb. À titre de comparaison, le verre à 70 mol% PbO synthétisé lors de cette thèse, présente une densité de 7.3. Pour fabriquer un verre à 80 mol% PbO, Alderman et al. (2013), utilisent le dispositif de trempe rapide (roller quenching) utilisé par Feller et al. (2010). Feller et al. (2010) indiquent l'obtention d'un verre avec 83 mol% PbO par trempe rapide sauf qu'ils ne présentent que des spectres Raman limités à 75 mol% PbO. Dans ces spectres Raman, on peut constater un début de cristallisation. Ainsi, il semble difficile qu'ils aient obtenu des verres homogènes avec plus que 75 mol% PbO.

Pour l'interprétation des données expérimentales concernant l'environnement autour du plomb et la structure des verres de silicate de plomb, une certaine controverse est apparue entre Morikawa et al. (1982) et Imaoka et al. (1986). Morikawa et al. (1982) considèrent que Pb forme des espèces pyramidales PbO_4 et proposent un modèle structural de chaînes en zigzag avec la possibilité d'avoir des octaèdres PbO_6 ioniques (Figure I-8). Imaoka et al. (1986) proposent un modèle structural composé de chaînes de pyramides trigonales $(PbO_3)_n$ (Figure I-9). Dans les deux configurations (PbO_3 ou PbO_4), l'atome de plomb est au sommet de la pyramide et les oxygènes sont dans le plan équatorial, c'est-à-dire que les pyramides ne devront pas être liées par les sommets, mais plutôt par les arêtes ou par les faces.

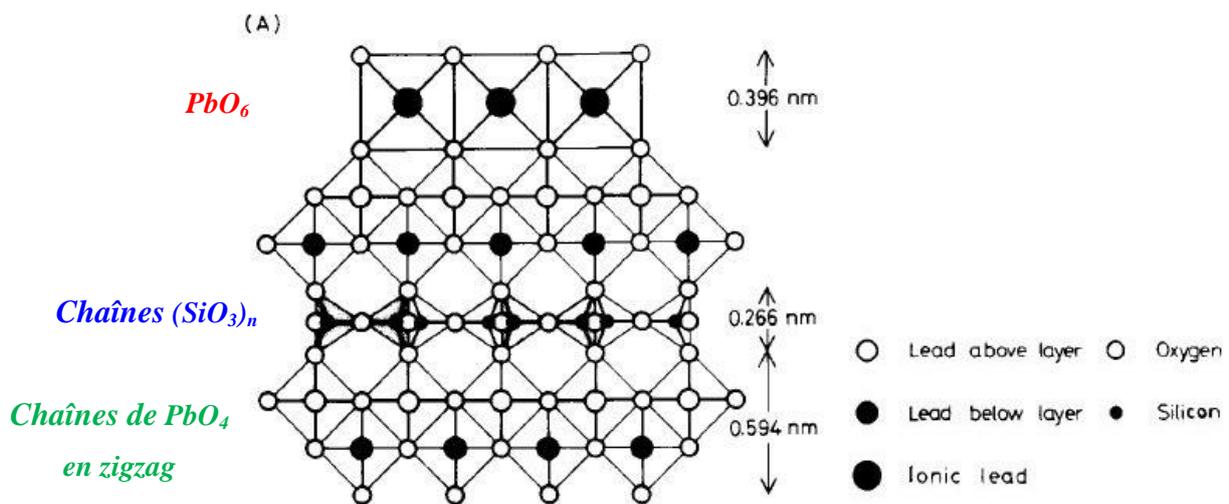


Figure I-8 : Modèle structural de Morikawa et al. (1982) pour un verre $PbO-SiO_2$ (rapport 2:1). Les distances sur la figure correspondent aux distances O-O entre les chaînes de PbO_4 en zigzag, les chaînes $(SiO_3)_n$ et les octaèdres PbO_6 .

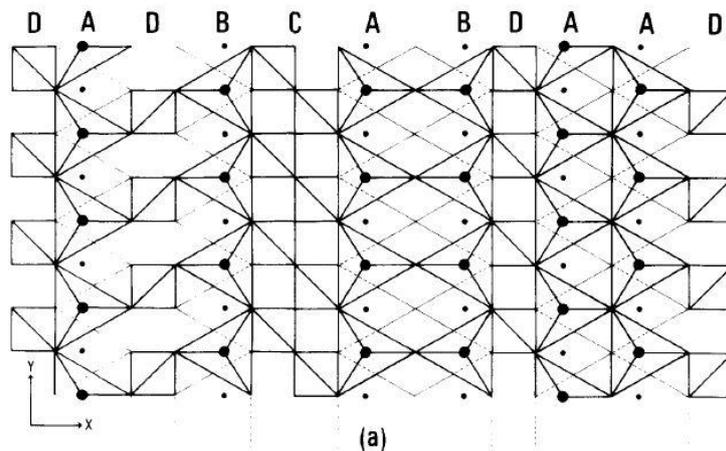


Figure I-9 : Modèle structural d'Imaoka et al. (1986) pour un verre $PbO-SiO_2$ (rapport 1:1). ronds noirs : atomes de plomb ; A, B : chaînes de pyramides trigonales $(PbO_3)_n$; C : chaînes $(SiO_3)_n$; D : tétraèdres SiO_4 isolées.

Yamada et al. (1986) considèrent que le modèle Imaoka et al. (1986) est en bon accord avec leurs données de diffraction des neutrons. Bien qu'il rapporte l'existence de deux distances Pb-O à 2.23 Å et 2.6 Å pour les verres à forte teneur en plomb, Yamada et al. (1986) rapportent que le plomb est en coordinence ($CN=3$) pour tous les verres étudiés.

Dans leur étude, Suzuya et al. (1997) se sont focalisés sur l'ordre à moyenne distance dans le verre $PbSiO_3$. On note que Suzuya et al. (1997) furent les premiers à utiliser le rayonnement synchrotron pour étudier les verres de silicate de plomb. En comparant les données du facteur de structure moyen $S(Q)$ de diffraction de neutrons entre le verre SiO_2 et le verre $PbSiO_3$, les auteurs révèlent l'existence d'un nouveau pic à $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic a été attribué à des corrélations Pb-O entre des couches ou des chaînes de plomb-oxygène, dans lesquelles le plomb agit comme un cation intermédiaire ou formateur de réseau. Les données expérimentales de Suzuya et al. (1997) ont fait l'objet d'une étude de modélisation par Monte Carlo inverse (RMC) par Suzuya et al. (1999). À partir des données du facteur de structure partiel, Suzuya et al. (1999) confirment que le pré-pic à 1.2 \AA^{-1} émerge d'une corrélation Pb-O. D'autre part, ils indiquent une distribution asymétrique de la liaison Pb-O avec un pic principal à 2.4 Å et un épaulement à 2.8 Å. Les nombres de coordination extraits de ces distances sont 2.0 et 3.9. Dans Suzuya et al. (1999), on peut voir que l'épaulement à 2.8 Å et le pic de la corrélation O-O sont au même endroit. Selon les auteurs, la distribution asymétrique de la longueur de la liaison Pb-O suggère la formation d'une pyramide irrégulière, et ils considèrent que cette distribution asymétrique pourrait expliquer, en partie, le désaccord antérieur quant à la coordination du plomb entre Morikawa et al. (1982) et Imaoka et al. (1986). L'observation du pic asymétrique a été mentionnée par Hoppe et al. (2003) via une étude de diffraction des rayons X (**Figure I-10**).

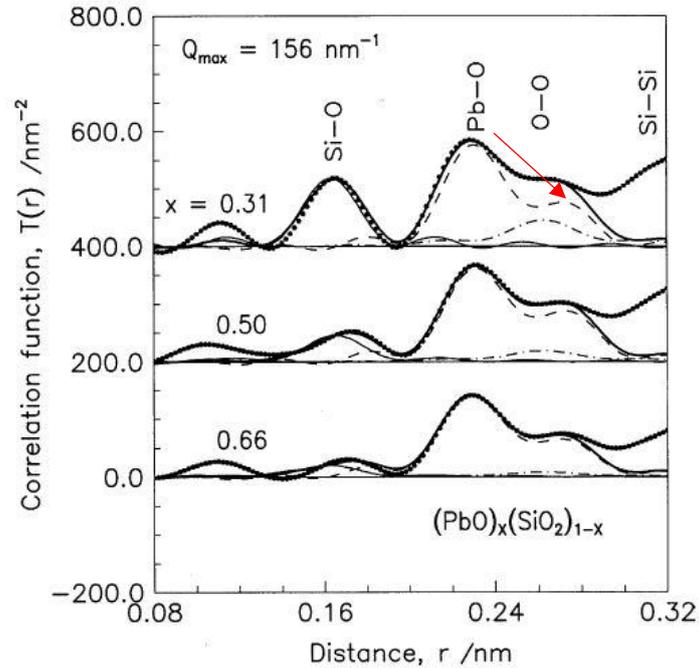


Figure I-10 : Fonction de distribution totale $T(r)$ de verres de silicate de plomb avec 31, 50 et 66 mol% PbO d'après Hoppe et al. (2003). La flèche indique la deuxième liaison Pb-O.

Hoppe et al. (2003) supposent que le plomb est coordonné par 3O à 2.3 Å avec 1 voire 2O à 2.7 Å. Ces résultats sont presque les mêmes dans les trois verres étudiés à 30, 50 et 66 mol% PbO. Ainsi, les auteurs considèrent que l'environnement du plomb est indépendant de sa teneur. Takaishi et al. (2005) rapportent des distances Pb-O similaires à celles de Hoppe et al. (2003). Takaishi et al. (2005) indiquent que, à faible teneur en plomb, le plomb possède 3O proches à 2.23 Å et pourrait avoir 3O plus loin à 2.78 Å. A forte teneur en plomb, ils indiquent que l'épaule à 2.78 Å décroît, ce qui va à l'encontre de toutes les études précédentes. Ainsi, ils considèrent qu'une seule liaison Pb-O existe au-delà de 50 mol% PbO. Pour les verres à forte teneur, les auteurs estiment que le plomb est principalement en coordinence 3 et forme avec le doublet non-liant une pyramide à base triangulaire PbO_3 . Ils proposent que deux pyramides se lient entre elles par leurs arêtes pour former des unités Pb_2O_4 (unité de base du réseau plombique) (**Figure I-11**). Les deux pyramides (PbO_3) ont des orientations opposées en raison de la répulsion entre les deux doublets non-liants. Enfin, Takaishi et al. (2005) considèrent que: à faible teneur en PbO, le plomb joue le rôle de modificateur, mais pourrait intégrer le réseau silicaté et être formateur (via les unités Pb_2O_4); à forte teneur, il ne joue que le rôle de formateur de réseau.

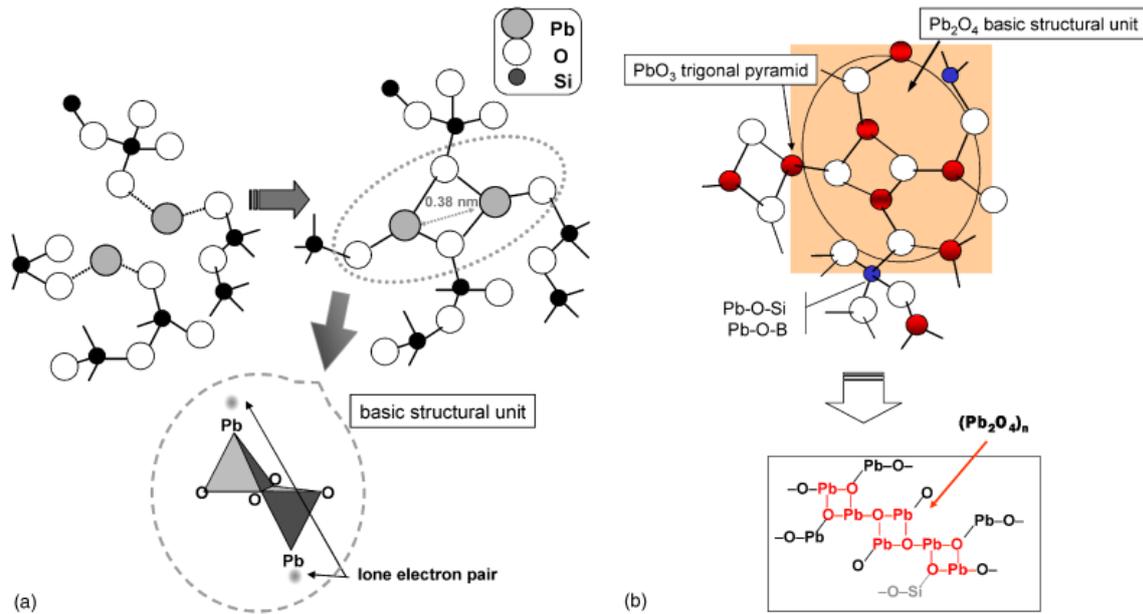


Figure I-11 : Modèles structuraux des verres $PbO-SiO_2$, a) à faible teneur en plomb ; b) à forte teneur, d'après Takaishi et al. (2005).

En suivant les travaux de Suzuya et al. (1997, 1999), Kohara et al. (2010) ont étudié par diffraction (des rayons X & des neutrons) et par modélisation RMC, six verres de silicate de plomb contenant 30 à 65 mol% PbO . Eux aussi, ils rapportent l'existence d'un pic $Pb-O$ asymétrique avec deux distances (2.28-2.31 Å) et (2.68-2.77 Å). Cependant, ils présentent une coordination moyenne $N_{Pb-O} = 4$, pour toutes les compositions. De plus, à partir des données du facteur de structure de la diffraction des rayons X, les auteurs indiquent la présence d'un pré-pic à $Q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ pour les verres à 34 mol% PbO . Un autre pré-pic à $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ a été mentionné pour le verre à 65 mol% PbO à partir des données de diffraction de neutrons. En utilisant la modélisation RMC, les auteurs indiquent que: i) le pré-pic à $Q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ provient d'une distribution non homogène, à faible teneur en plomb, des polyèdres PbO_x dans le réseau silicaté ; ii) le pré-pic à $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ provient d'une distribution non homogène, à faible teneur en plomb, des anions silicatés $(SiO_4)^{4-}$ et $(Si_2O_7)^{7-}$. Ainsi, les auteurs supposent que les espèces cationiques sont distribuées de façon non homogène à faible teneur en plomb, mais leurs distributions deviennent plutôt homogènes à forte teneur en plomb. Enfin, les auteurs rapportent la présence d'un large volume libre « voids » dans la structure des verres issus de la modélisation RMC. Ils considèrent qu'un tel volume libre est caractéristique d'un formateur de réseau. Ce volume libre a été discuté par Alderman et al. (2013). Ces derniers considèrent que, le volume libre est dû à l'activité stérique des doublets non-liants des atomes de plomb.

- **Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si**

Dans son étude sur les verres de silicate de plomb (≥ 50 mol% PbO) par RMN MAS du ^{29}Si , Lippmaa et al. (1982) ont montré que la dispersion des déplacements chimiques est plus importante dans le verre que dans le cristal. Cette large dispersion entraîne des chevauchements des pics des espèces Q^n et rend difficile leur discrimination. En utilisant la même technique sur des verres de silicate de plomb (entre 30 et 60 mol% PbO), Fujii et Ogino (1984) obtiennent des spectres RMN présentant un déplacement chimique similaire à celui reporté par Lippmaa et al. (1982). Fujii et Ogino (1984) supposent que tous les spectres de 30 à 60 mol% PbO peuvent être déconvolués par deux bandes à fréquences de résonance fixes. Ainsi, ils considèrent que, dans ces verres, seules les espèces (Q^4 et Q^2) sont présentes. Par conséquent, ils supposent que le réseau tridimensionnel SiO_2 est maintenu même à forte teneur en plomb et que la dominance de tétraèdres isolés n'est pas établie. Ces suppositions ont été contestées par Dupree et al. (1987) qui considèrent que la déconvolution à deux bandes fixes ne satisfait pas les déplacements chimiques et l'allure asymétrique des spectres obtenus. Dans ce sens, il propose que pour les verres en dessous de 30 mol% PbO, les spectres peuvent être déconvolués en deux bandes mais au-delà de 30 mol% PbO, il faudra rajouter d'autres bandes. Ils considèrent que la meilleure déconvolution du spectre du verre à 35 mol% PbO est une déconvolution en quatre gaussiennes. Les quatre bandes ont été attribuées respectivement aux espèces tétraédriques Q^4 , Q^3 , Q^2 , et Q^1 . De la même manière, quatre bandes ont été utilisées par Dupree et al. (1987) pour déconvoluer le spectre à 60 mol% PbO. Ces dernières bandes ont été attribuées respectivement aux espèces tétraédriques Q^3 , Q^2 , Q^1 , et Q^0 . Pour le spectre du verre à 70 mol% PbO, les auteurs ne présentent pas de déconvolution. Néanmoins, ils supposent que l'allure symétrique du spectre pourrait indiquer une présence unique d'espèces Q^0 . Ceci a amené les auteurs à conclure que le plomb joue : i) le rôle de modificateur de réseau en dessous de 30 mol% PbO ; ii) un rôle intermédiaire au-dessus de cette limite ; iii) pour le verre à 70 mol% PbO, un réseau plomb-oxygène contenant des unités isolées (SiO_4^{4-}) est formé. Fayon et al. (1998) ont effectué une étude RMN sur des verres de silicate de plomb de 31 à 73 mol% PbO. Les spectres RMN obtenus par Fayon et al. (1998) sont en accord avec les résultats de Dupree et al. (1987). Fayon et al. (1998) rapportent que la distribution des espèces Q^n est intermédiaire entre le modèle de distribution binaire (le plus ordonné) et le modèle de distribution statistique (le plus désordonné). La distribution des espèces Q^n de Fayon et al. (1998) est présentée dans la **Figure I-12**.

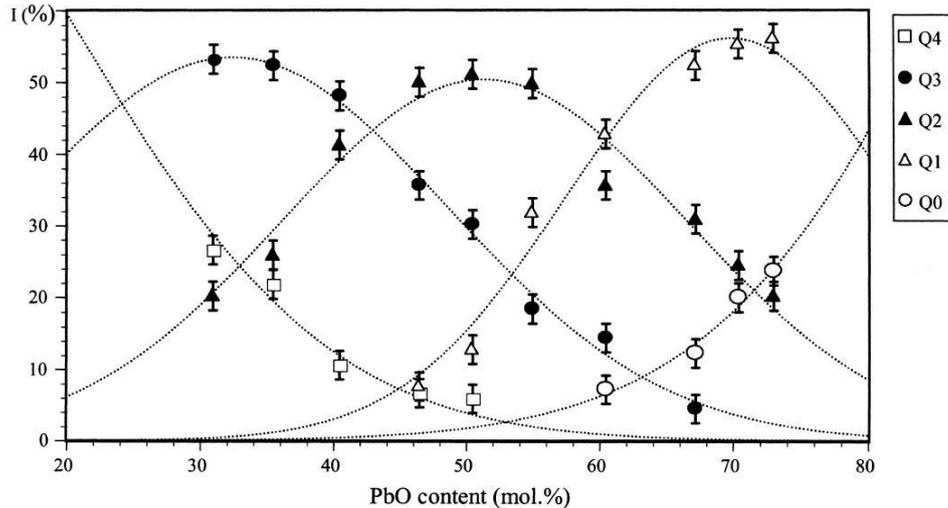


Figure I-12 : Détermination expérimentale de la distribution des espèces Q^n dans les verres de silicate de plomb en fonction de la teneur en PbO (Fayon et al. (1998)).

Concernant le rôle du plomb dans ces verres, Fayon et al. (1998) considèrent qu'entre 30 et 60 mol% PbO, le plomb joue le rôle de modificateur de réseau, et qu'au-delà il joue le rôle de formateur. L'étude RMN la plus récente est celle de Feller et al. (2010) qui porte sur des verres de 33 à 83 mol% PbO. Les auteurs considèrent que la distribution d'espèces Q^n déterminée à partir des spectres RMN est en accord avec le modèle statistique jusqu'à 60 mol% de PbO mais s'en écarte fortement au-delà de 67 mol% de PbO, où les deux modèles (binaires et statistiques) ne prédisent que des espèces Q^0 . Ils considèrent ainsi, qu'au-delà de 60 mol% de PbO, la description de Fayon et al. (1998) est plus adéquate. Feller et al. (2010) ont comparé leurs résultats à ceux de Fayon et al. (1998). Les différences quantitatives observées ont été attribuées aux taux de refroidissement appliqués lors de la trempe du liquide surfondu. D'autre part, Feller et al. (2010) considèrent que le plomb joue le rôle de modificateur de réseau jusqu'à 60 mol% PbO, puis au-delà il forme un sous-réseau. Ce sous-réseau s'intensifie progressivement avec l'augmentation de la teneur en plomb au-dessus de 60 mol%.

- **Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{207}Pb**

La résonance magnétique nucléaire a aussi été appliquée sur des noyaux de ^{207}Pb dans des oxydes de plomb cristallins et quelques verres de silicate de plomb (Kim et Bray, 1974 ; Yoko et al., 1992 ; Fayon et al., 1997). Fayon et al. (1997) ont établi plusieurs corrélations empiriques entre le déplacement chimique du ^{207}Pb et la structure locale dans un solide. Ceci leur a permis de différencier l'état de la liaison Pb-O, covalent ou ionique. Dans un

environnement ionique (Pb^{2+} présente une coordination importante et symétrique), ils observent à la fois un faible déplacement chimique anisotrope (CSA) et un déplacement isotropique fortement négatif. Pour les composés plus covalents, ils observent un CSA très important, associé à un déplacement isotrope plus positif. Ces dernières observations ont été corrélées à la variation de l'angle de liaison Pb-O-X ($X = \text{Si}, \text{Pb}$). En comparant les résultats obtenus par Fayon et al. (1997) sur les silicates de plomb cristallins avec leurs résultats obtenus sur les verres de silicate de plomb par ^{207}Pb RMN MAS, Fayon et al. (1998) évoquent une similarité structurale locale entre les silicates de plomb cristallins et leurs analogues vitreux. D'autre part, Fayon et al. (1998) estiment que dans les verres de silicate de plomb, les liaisons Pb-O-Pb pour des pyramides (PbO_n , $n=3,4$) commencent à se former à partir de 60 mol% PbO.

- **Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{17}O**

À notre connaissance, la seule étude RMN MAS du ^{17}O est celle de Lee et Kim (2015). Cette étude porte sur trois verres à forte teneur en plomb (60, 67 et 71 mol% PbO). Les auteurs présentent le degré d'ordre du mélange Pb/Si à travers la distribution des atomes d'oxygène. Trois liaisons sont évoquées dans ce travail : Pb-O-Si, Si-O-Si et Pb-O-Pb. La liaison Pb-O-Si présente un degré d'ordre de 73 %, ce degré est indépendant de la teneur en plomb. Le degré d'ordre des autres liaisons varie en fonction de la teneur en plomb. La liaison Si-O-Si décroît alors que la liaison Pb-O-Pb croît. D'après Lee et Kim. (2015), ce résultat indique que le mélange dévie de la distribution aléatoire et que le réseau vitreux est préférentiellement construit avec des groupements Pb-O-Si.

- **Structure fine loin du seuil d'absorption des rayons X (EXAFS)**

Fayon et al. (1999) ont effectué des analyses EXAFS au seuil L_{III} du plomb sur des verres de silicate de plomb avec 31, 50.5 et 66 mol% PbO. Ils obtiennent un modèle à deux sphères de coordination à partir de deux distances Pb-O à 2.22 Å et 2.4 Å. Ils rapportent que, pour les trois verres étudiés, le nombre de coordination total d'oxygène est légèrement inférieur à quatre. De plus, ils rapportent que la longueur de la liaison Pb-O dans la seconde sphère de coordination augmente de façon monotone en fonction de l'augmentation de la teneur en plomb (2.4, 2.41 et 2.42). On note qu'il est possible que cette augmentation monotone pourrait être due au modèle appliqué, car le nombre de coordination $n_{\text{Pb-O}}$ dans la première sphère de coordination est fixé à deux par les auteurs. Mastelaro et al. (2000) ont comparé les spectres EXAFS acquis au seuil L_{III} Pb du PbSiO_3 verre et cristal. Les auteurs

rappellent des longueurs de liaison Pb-O similaires dans les deux matériaux mais un nombre de coordination plus élevé dans le verre (CN = 4.2) que dans le cristal (CN = 3.0). Ce résultat a été utilisé par les auteurs pour expliquer le fait que l'alamosite (minéral de composition PbSiO_3) présente une nucléation hétérogène (cristallisation en surface), la raison invoquée étant les différentes structures locales autour du Pb. Ce résultat est discutable car, pour obtenir un accord avec la structure cristalline de l'alamosite tel que proposé par Boucher et Peacor (1968), les auteurs ont supposé que le signal EXAFS n'est pas influencé par des liaisons Pb-O de longueur supérieure à 2.5 Å. Ainsi, ils n'ont pas pris en compte la liaison Pb-O à 2.45-2.60 Å dans le spectre du cristal. Donc, s'ils avaient pris en compte les distances 2.45-2.60 Å, ils auraient obtenu la même coordinence dans le verre et le cristal. Rybicki et al. (2001) ont eux aussi utilisé la spectroscopie EXAFS au seuil L_{III} du Pb pour analyser des verres avec 30, 50 et 70 mol% de PbO. Les auteurs ont obtenu des résultats similaires à ceux de Fayon et al. (1999), en particulier le nombre de coordination, qui est proche de quatre pour les trois compositions.

- **Spectrométrie photoélectronique X (XPS)**

Smets et Lommen (1982) rapportent des spectres (XPS) de méta-silicate (PbSiO_3) et d'orthosilicate de plomb (Pb_2SiO_4) cristallins ainsi que des spectres de verres contenant 30 à 70 mol% PbO. Leur analyse des pics d'O (1s) leur a permis de révéler un excès de BO au-delà de 40 mol% de PbO. La présence de BO à haute teneur en plomb indique, selon les auteurs, que le réseau silicaté est maintenu. D'autre part, ils indiquent que la déconvolution des spectres en trois bandes n'a pas pu être possible. Ces trois bandes devraient correspondre aux trois types d'oxygène qui pourraient être présents dans les verres d'orthosilicate de plomb (BO, NBO et un oxygène non lié à Si). Au vu de ces résultats, Smets et Lommen (1982) considèrent que l'obtention de verres avec plus que 60 mol% de PbO est principalement liée à un réseau silicaté qui n'est pas totalement dépolymérisé. Cette vision n'a pas été partagée par Wang et Zhang (1996) dans leur étude XPS sur des verres $x\text{PbO} (1-x)\text{SiO}_2$ (avec $0.3 \leq x \leq 0.7$) Wang et Zhang (1996) observent une décroissance des énergies de liaisons Pb ($4f_{7/2}$), Si (2p) et O (1s) en fonction de l'augmentation de la teneur en plomb. Cette décroissance présente une discontinuité à 40 mol% PbO. Ce comportement a été interprété comme étant une rupture du réseau silicaté et une augmentation continue de la polarisation des ions Pb (formation de doublets non-liants). Cette polarisation est associée à l'augmentation des liaisons covalentes Pb-O et la réduction de la coordinence autour du plomb. Ainsi, les auteurs dénotent un point d'inflexion à 40 mol% PbO, en dessous duquel le plomb joue le rôle de

modificateur de réseau et au-dessus duquel il devient formateur. Cependant, une telle discontinuité d'énergies de liaisons n'a pas été observée dans l'étude de Gee et al. (2001). Ces derniers montrent une décroissance presque linéaire des énergies de liaisons Pb ($4f_{7/2}$), Si (2p) et O (1s) pour des verres contenant 25 à 67 mol% PbO. Enfin, ils présentent un spectre XPS O (1s) de haute résolution où apparaissent deux contributions bien distinctes, dont l'une est attribuée à un BO et l'autre à une autre espèce qui pourrait être NBO ou O^{2-} . Cependant, aucune différence d'énergie de liaison n'a pas pu être déterminée entre un O lié à un seul Si et un O non lié à Si. Dalby et al (2007) obtiennent le même résultat que Gee et al. (2001) pour des verres contenant 50 à 67 mol% PbO. Dalby et al (2007) dénomment l'oxygène non lié à Si comme MO (avec M = cation modificateur). La récente étude de Nesbitt et al. (2015) est la seule à présenter une déconvolution du spectre XPS O (1s). Le spectre a été déconvolué en trois bandes, attribuées respectivement à BO, NBO et O^{2-} . L'oxygène O^{2-} est dénommé « oxygène libre » par Nesbitt et al. (2015) et correspond à un oxygène non lié à aucun atome de silicium mais, plutôt impliqué dans des liaisons M-O-M. Cet oxygène dit « oxygène libre » est considéré comme un oxygène hors réseau (non-network oxygen). Dans les études sur les verres de silicate de plomb où le plomb pourrait être considéré comme un formateur de réseau (notamment à forte teneur), cette dénomination pose un problème. En effet, l'aspect formateur est lié à l'augmentation des proportions Pb-O-Pb. Donc si on considère que le plomb devient formateur, l'oxygène engagé dans une liaison Pb-O-Pb ne peut plus être considéré comme un « non-network oxygen ».

- **Spectroscopie vibrationnelle**

Les spectroscopies Raman et InfraRouge ont été utilisées par Furukawa et al. (1978 et 1979) sur des silicates de plomb vitreux et cristallins. L'étude de Furukawa et al. (1978) a porté sur trois verres à 33, 50 et 66 mol% PbO. Les bandes (Raman et IR) observées à haute fréquence ($\nu \geq 600 \text{ cm}^{-1}$) ont été attribuées à des modes de vibration d'espèces silicatées. En particulier deux bandes à 840 cm^{-1} et 950 cm^{-1} ont été largement discutées, attribuées respectivement à des monomères $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et des dimères $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Les bandes de fréquences plus élevées ont été attribuées à des espèces de silicate plus polymérisées. Aucune déconvolution de spectres Raman n'a été présentée dans ces travaux. Cependant, les auteurs considèrent que les spectres Raman (au-delà de 50 mol% PbO) présentent un degré de polymérisation et une distribution d'espèces silicatées plus importantes que dans les verres de silicates alcalins et alcalino-terreux. Ceci a amené Furukawa et al. (1978) à conclure qu'un certain nombre d'oxygène doit être lié uniquement à des Pb. Cette hypothèse est soutenue par

l'apparition d'un pic Raman à très basse fréquence vers 140 cm^{-1} dont l'intensité augmente rapidement au-delà de 50 mol% PbO (**Figure I-14**). Ce pic a été attribué à des vibrations de liaisons Pb-O covalentes. Un autre pic d'intensité plus faible, situé à 100 cm^{-1} , a été rapporté par les auteurs, mais il n'a pas été attribué. Ces pics à très basses fréquences ont déjà été mentionnés dans une note antérieure de Hagiwara et Oyamada (1974) où le pic à 140 cm^{-1} a été attribué à des vibrations de liaisons Pb-O. Worrell et Henshall, T. (1978) rapportent des résultats en parfait accord avec ceux de Furukawa et al. (1978) et ils concluent que le plomb joue un rôle intermédiaire dans les verres à forte teneur de PbO (entre formateur et modificateur). Des observations Raman similaires aux études précédentes sont rapportées par Ohno et al. (1991) sur huit verres de 30 à 66 mol% PbO. Les auteurs attribuent les deux bandes à 100 et 130 cm^{-1} à des liaisons Pb-O ioniques et covalentes respectivement. D'autre part, Ohno et al. (1991) présentent la seule déconvolution de l'enveloppe à haute fréquence des verres au plomb dans la littérature (**Figure I-13**). Cette déconvolution montre l'effet de l'incorporation du plomb dans les verres PbO-SiO₂ sur la dépolymérisation du réseau silicaté.

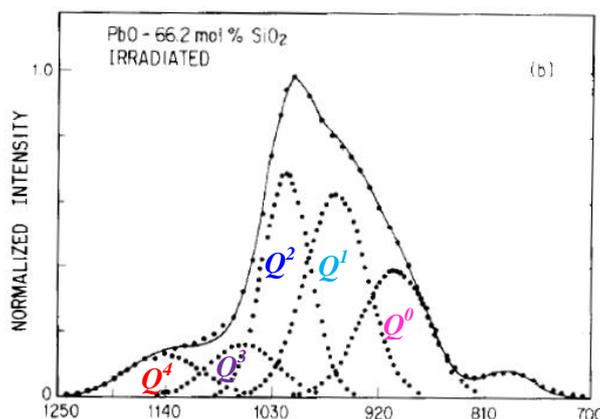
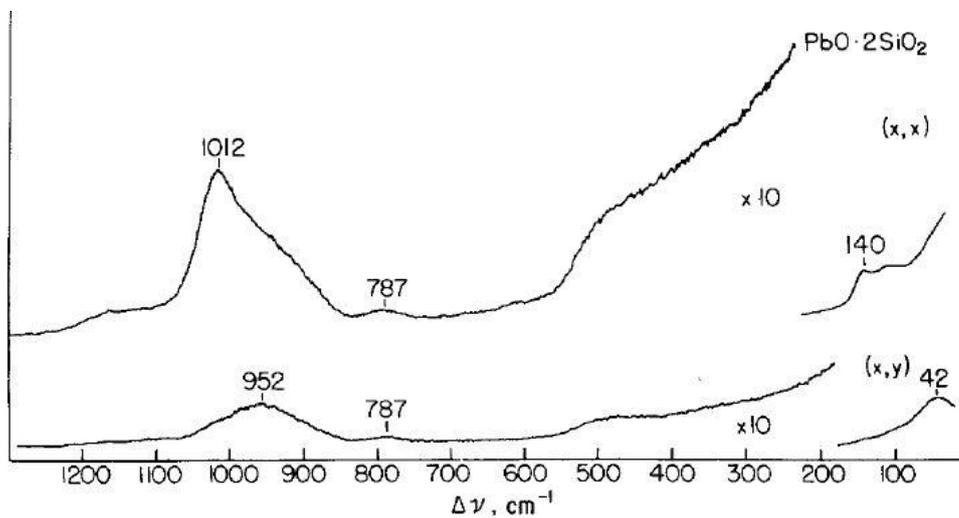


Figure I-13 : Déconvolution de l'enveloppe à haute fréquence ($800 - 1250\text{ cm}^{-1}$) d'un verre irradié contenant (33 mol% PbO) par Ohno et al. (1991). Les espèces tétraédriques ont été rajoutées telles quelles ont été attribuées par les auteurs.

De Sousa Meneses et al. (2006) ont effectué des analyses de réflectance de spectres IR sur des verres contenant de 31 à 60 mol% PbO. Les résultats obtenus montrent que plusieurs bandes changent de position, d'amplitude et de largeur, de façon discontinue, en fonction de la teneur en PbO. De Sousa Meneses et al. (2006) rapportent la présence de deux bandes à basse fréquence ($\nu \leq 300\text{ cm}^{-1}$) assignées aux vibrations d'étirement Pb-O. Selon les auteurs, ces deux bandes indiquent l'existence de deux environnements distincts autour de Pb et qui dépendent du degré de dépolymérisation du réseau silicaté. Selon De Sousa Meneses et al. (2006), en dessous de 45 mol% PbO, le plomb ne joue que le rôle de modificateur de réseau,

mais au-delà de ce seuil, il peut jouer les deux rôles (modificateur ou formateur). Des études plus récentes (Feller et al., 2010 ; Kaur et al., 2013) ont utilisé la spectroscopie vibrationnelle et présentent des résultats en accord avec les études précédentes. Si Kaur et al. (2013) ne discutent pas le rôle du plomb (modificateur/ formateur), Feller et al. (2010) supportent l'idée qu'il est formateur de réseau au-delà de 60 mol%.

On tient à noter que les bandes Raman à très basses fréquences ($\nu \leq 200 \text{ cm}^{-1}$) peuvent être considérées comme une réponse typique de la présence de PbO dans un réseau vitreux. En effet, les mêmes bandes ont déjà été observées dans des verres de fluosilicate de plomb (Morgan et al., 1991), de borate de plomb (Pan et al., 1995), de germanate de plomb (Sigaev et al., 2001), d'alumino-borate de plomb (Witke et al., 1995) et d'aluminate de plomb (Barney et al., 2007).



(a)

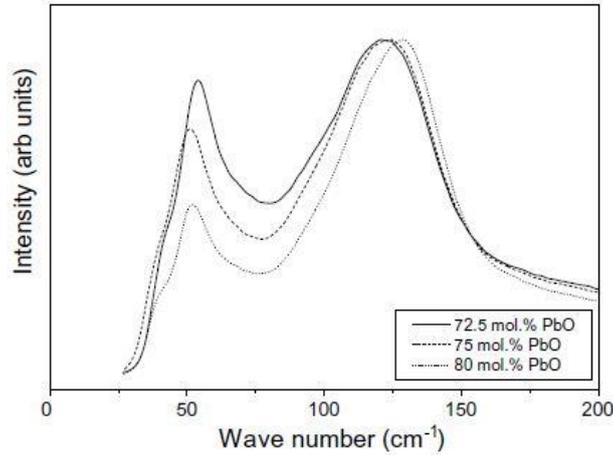


Fig. 2. Three H-H Raman spectra, normalized to the $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ manifold to demonstrate the shift in peak position with composition.

(b)

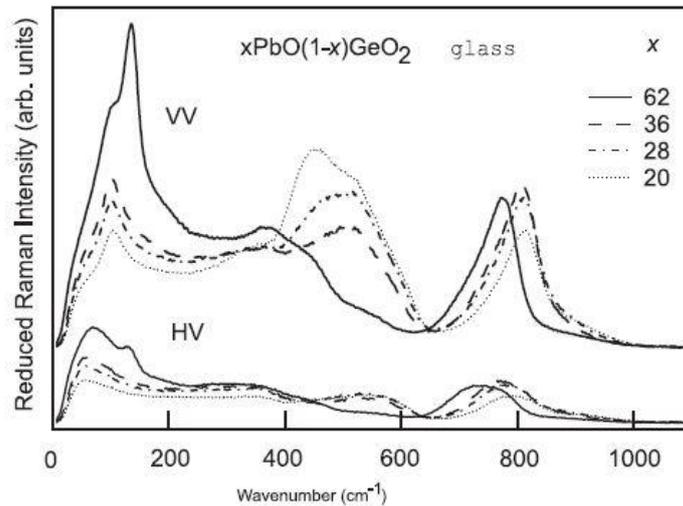


Fig. 2. Raman spectra of investigated glasses in parallel and crossed polarisation geometries.

(c)

Figure I-14 : Spectres Raman de différents verres au plomb montrant l'existence de bandes Pb-O à $\nu \leq 200 \text{ cm}^{-1}$: a) PbO-SiO₂ d'après Furukawa et al. (1978), b) PbO-Al₂O₃ d'après Barney et al. (2007) et c) PbO-GeO₂ d'après Sigaev et al. (2001)

Ces bandes à basses fréquences sont observées dans les spectres Raman à basse teneur comme à forte teneur en plomb. Cependant, à forte teneur, elles sont nettement visibles.

I.2.5 Les verres d'aluminosilicates de plomb et les verres de silicates de calcium et de plomb

On vient de voir dans la partie précédente que le rôle du plomb dans les verres PbO-SiO₂ a fait l'objet de nombreuses études. Dans les verres d'aluminosilicate de plomb et les verres de silicate de calcium et de plomb, la littérature traitant de la structure de ces verres ainsi que du rôle du plomb, est limitée voire inexistante. Ainsi, dans le chapitre IV, on s'est référé à des études d'aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux pour comparer les résultats obtenus. Aucune revue de la littérature des verres d'aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux ne sera présentée ici. On mentionne que l'étude sur les verres de silicate de calcium et de plomb sera introduite dans le chapitre V.

- **Les verres d'aluminosilicate de plomb**

Une des rares études discutant du rôle un peu du plomb dans les verres (PbO-Al₂O₃-SiO₂) est celle de Prabakar et Rao (1991). Certes, il y a des études sur la structure cristalline des feldspaths de plomb (Benna et al., 1996 ; Bruno et Facchinelli 1972) ou d'autres phases cristallines (Mylynych et al 1999) mais pas sur les verres. Prabakar et Rao (1991) ont effectué une étude sur six verres d'aluminosilicate de plomb par RMN MAS du ²⁹Si (Figure I-15).

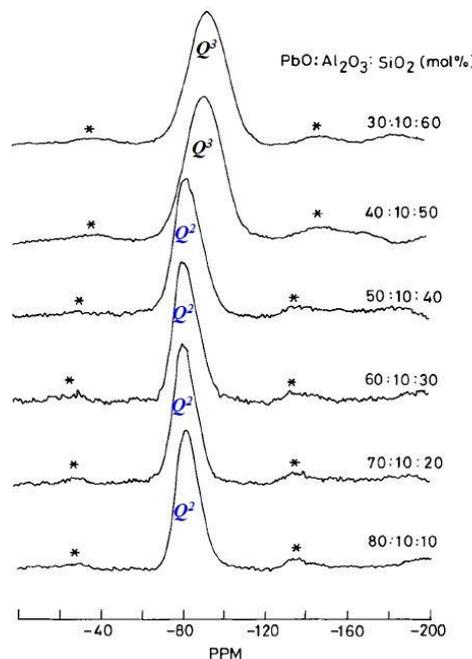
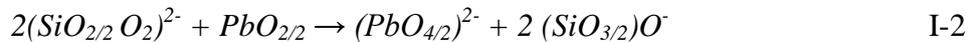


Figure I-15 : Spectres RMN MAS du ²⁹Si de verres d'aluminosilicate de plomb d'après Prabakar et Rao (1991). Les espèces Q ont été ajoutées à la figure selon l'attribution des auteurs. * bande de rotation. Les chiffres sur les spectres RMN correspondent, respectivement, aux teneurs en mol% de PbO, Al₂O₃ et SiO₂.

Dans la **Figure I-15**, on peut voir que les auteurs se sont intéressés principalement à l'effet de la substitution Pb/Si à taux fixe d'Al₂O₃. Par analogie au diagramme de phase des aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux, ces compositions sont dans le domaine peralcalin. Ainsi le plomb devrait être un modificateur du réseau ainsi qu'un compensateur du déficit de charge d'Al₂O₃. Prabakar et Rao (1991) indiquent que : i) quand (PbO)/(SiO₂+Al₂O₃) ≥ 1, le réseau vitreux n'est constitué que d'espèces tétraédriques Q² ; ii) quand (PbO)/(SiO₂+Al₂O₃) < 1, le réseau vitreux n'est constitué que d'espèces tétraédriques Q³.

La conversion des espèces Q² en Q³ avec l'augmentation de la teneur de la silice peut être satisfaite via la réaction suivante :



D'autre part, les auteurs indiquent que, à faible teneur en plomb, le plomb pourrait intégrer le réseau aluminosilicaté et faciliter la conversion des espèces Q² en Q³. Enfin, les auteurs supposent que, même à un ratio Al₂O₃/SiO₂ = 1, l'aluminium va plutôt tenir un rôle de formateur de réseau et va être en coordinence 4. Cette dernière supposition pourrait être discutée, car Saini et al. (2009) révèlent, par RMN MAS ²⁷Al, la présence d'Al^V et Al^{VI} dans des verres d'aluminoborates de plomb. Donc, il pourrait y avoir aussi des espèces Al^V et Al^{VI} dans les verres d'aluminosilicate de plomb.

Conclusion de l'étude bibliographique

A travers les différentes études présentées dans ce chapitre, plusieurs auteurs considèrent que la majorité des cations Pb^{2+} dans les verres de silicates de plomb ont un environnement similaire à celui observé dans les silicates de plomb cristallins ou le monoxyde de plomb. C'est-à-dire que le plomb possède une orbitale occupée par une paire non liante et un faible nombre de coordinence. Cependant, le nombre de coordinence autour du plomb dans le verre ne fait pas consensus : la majorité des études indiquent que la coordinence est limitée à 3 ou 4, mais d'autres études présentent une coordinence supérieure. Ce désaccord provient de la distribution asymétrique des longueurs de liaison Pb-O (2.3 Å et 2.7 Å) observées dans les études de diffraction des rayons X et la diffraction de neutrons.

Concernant le rôle du plomb dans les verres de silicate de plomb, les avis sont partagés. Il y a ceux qui le considèrent comme principalement modificateur de réseau (Smets et Lommen (1982), par exemple) et ceux qui indiquent que le rôle du plomb dépend de la composition chimique (Dupree et al. 1987, par exemple) et pourrait être modificateur, puis intermédiaire et ensuite formateur de réseau avec l'augmentation de la teneur en plomb. Entre ceux qui considèrent le plomb comme modificateur/formateur, il n'y a pas un consensus non plus sur la teneur en plomb en dessous de laquelle il est modificateur et au-dessus de laquelle il sera formateur. On peut voir ainsi que le seuil (entre modificateur et formateur) est défini de façon arbitraire. D'autre part, il y a ceux qui révèlent un changement de coordinence autour du plomb en fonction de la composition chimique (Takaishi et al., 2005) et ceux qui indiquent que le nombre de coordinence est indépendant de la composition chimique (Hoppe et al., 2003). Cette discordance dans la littérature concernant le rôle du plomb dans les verres PbO-SiO_2 , souligne le cas particulier du plomb dans les verres binaires de silicates.

Au final, je tiens à mentionner que les résultats expérimentaux sur des verres à très forte teneur de plomb peuvent être discutés, en particulier ceux de Takaishi et al. (2005). Ces derniers indiquent avoir obtenu un verre à 89 mol% PbO en pressant le liquide avec une deuxième plaque métallique lors de la trempe. Lors de cette thèse, j'ai essayé cette méthode ainsi que d'autres (moule d'eau distillée glacée, refroidir la plaque métallique par l'azote liquide, etc) sans succès. Idem pour Dayanand et al. (1995) qui rapportent l'obtention d'un verre avec 96 mol% PbO par la même méthode, mais en utilisant un creuset en silice. Je pense qu'au maximum, ces verres pourraient être à 76 mol% PbO même si cette dernière composition est aussi difficile à obtenir.

Références

- ADEME (2012). L'incinération des déchets ménagers et assimilés Site www.ademe.fr.
- Alderman, O. L., Hannon, A. C., Holland, D., Feller, S., Lehr, G., Vitale, A. J., Hoppe, U., Zimmermann, M., Watenphul, A., 2013. Lone-pair distribution and plumbite network formation in high lead silicate glass, 80PbO.20SiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(22), 8506-8519.
- Article R. 4412-152-2008. Code du travail, décret n°2008-244 du 7 mars 2008.
- Bagdykyants, G. O., Alekseev, A. G., 1960. *The Structure of Glass*, Vol. 2 (trans. from Russian). Consultants Bureau, New York, 198.
- Bair, G. J., 1936. The constitution of lead oxide-silica glasses: i, atomic arrangement. *Journal of the American Ceramic Society*, 19(1- 12), 339-347.
- Barney, E. R., Hannon, A. C., Holland, D., Winslow, D., Rijal, B., Affatigato, M., Feller, S. A., 2007. Structural studies of lead aluminate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 353(18), 1741-1747.
- Benna, P., Tribudino, M., Brun, E., 1996. The structure of ordered and disordered lead feldspar (PbAl₂Si₂O₈). *American Mineralogist*, 81(11-12), 1337-1343.
- Boucher, M. L., Peacor, D. E, 1968. The crystal structure of alamosite, PbSiO₃. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 126(1-6), 98-111.
- Brawer, S. A., White, W. B., 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23(2), 261-278.
- Brosset, C., 1963. X-ray investigation of the distribution of heavy atoms in glass. *Phys. Chem. Glasses*, 4(3), 99-102.
- Bruno, E., Facchinelli, A., 1972. Al, Si configurations in lead feldspar. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 136(1-6), 296-304.
- Christine MacLeod, 'Ravenscroft, George (1632/3–1683)', first published 2004; online edn, Jan 2008, 808 words
- Cochain, B., 2009. Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VII.
- Dalby, K. N., Nesbitt, H. W., Zakaznova-Herzog, V. P., King, P. L., 2007. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4297-4313.
- Dayanand, C., Bhikshamaiah, G., Salagram, M., 1995. IR and optical properties of PbO glass containing a small amount of silica. *Materials Letters*, 23(4), 309-315.

- De Sousa Meneses, D., Malki, M., Echegut, P., 2006. Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. *Journal of non-crystalline solids*, 352(8), 769-776.
- Dupree, R., Ford, N., Holland, D., 1987. An examination of the ^{29}Si environment in the PbO-SiO₂ system by magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Physics and chemistry of glasses*, 28(2), 78-84.
- Edén, M., 2012. NMR studies of oxide-based glasses. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 108(1), 177-221.
- Fajans, K., Kreidl, N. J., 1948. Stability of lead glasses and polarization of ions. *Journal of the American Ceramic Society*, 31(4), 105-114.
- Fayon, F., Bessada, C., Massiot, D., Farnan, I., Coutures, J. P., 1998. ^{29}Si and ^{207}Pb NMR study of local order in lead silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 232, 403-408.
- Fayon, F., Farnan, I., Bessada, C., Coutures, J., Massiot, D., & Coutures, J. P., 1997. Empirical correlations between ^{207}Pb NMR chemical shifts and structure in solids. *Journal of the American Chemical Society*, 119(29), 6837-6843.
- Fayon, F., Landron, C., Sakurai, K., Bessada, C., Massiot, D., 1999. Pb²⁺ environment in lead silicate glasses probed by Pb-L_{III} edge XAFS and ^{207}Pb NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(1), 39-44.
- Feller, S., Lodden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.L., Varsamis, C.P.E., Loannou, E., 2010. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 304-313.
- Fujiu, T., Ogino, M., 1984. ^{29}Si NMR study on the structure of lead-silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 64(1-2), 287-290.
- Furukawa, T., Brawer, S. A., White, W. B., 1978. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 13(2), 268-282.
- Furukawa, T., Brawer, S. A., White, W. B., 1979. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Crystalline Phases in the System Pb₂SiO₄-PbSiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 62(7- 8), 351-356.
- G. Tammann, 1933. *Der Glaszustand*, Leopold Voss Verlag, Leipzig, Germany.
- Gee, I. A., Holland, D., McConville, C. F., 2001. Atomic environments in binary lead silicate and ternary alkali lead silicate glasses. *Physics and chemistry of glasses*, 42(6), 339-348.
- Götz, J., Hoebbel, D., & Wieker, W. (1976b). On the constitution of silicate groupings in binary lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 22(2), 391-398.
- Götz, J., Hoebbel, D., & Wieker, W., 1976a. Silicate groupings in glassy and crystalline 2PbO·SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 20(3), 413-425.

- Greaves, G. N., 1985. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3), 203-217.
- Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S. J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293(5834), 611-616.
- Hagiwara, H., Oyamada, R., 1974. Raman Spectra of Glassy PbO–SiO₂ System. *Journal of the Physical Society of Japan*, 36(3), 917-917.
- Hiet, J., 2009. Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- Hoppe, U., Kranold, R., Ghosh, A., Landron, C., Neufeind, J., Jovari, P., 2003. Environments of lead cations in oxide glasses probed by X-ray diffraction. *Journal of non-crystalline solids*, 328(1), 146-156.
- Imaoka, M., Hasegawa, H., Yasui, I., 1986. X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO·SiO₂. *Journal of non-crystalline solids*, 85(3), 393-412.
- Kaur, A., Khanna, A., Singla, S., Dixit, A., Kothiyal, G. P., Krishnan, K., Aggarwal, S. K., Sathe, V, González, F., Barriuso, M., 2013. Structure–property correlations in lead silicate glasses and crystalline phases. *Phase Transitions*, 86(8), 759-777.
- Kim, K. S., Bray, P. J., 1974. NMR in lead-containing compounds. *Journal of Magnetic Resonance*, 16(2), 334-338.
- Kohara, S., Ohno, H., Takata, M., Usuki, T., Morita, H., Suzuya, K., Akola, J., Pusztai, L., 2010. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume. *Physical Review B*, 82(13), 134209.
- Krogh-Moe, J., 1958. *Zs. Physikalishe Chem. Neue Folge* 18 223.
- Leciejewicz, J., 1961. Neutron-diffraction study of orthorhombic lead monoxide. *Acta Crystallographica*, 14(1), 66-66.
- Lee, S. K., Kim, E. J., 2015. Probing metal-bridging oxygen and configurational disorder in amorphous lead silicates: insights from ¹⁷O solid-state nuclear magnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(1), 748-756.
- Lippmaa, E., Samoson, A., Mägi, M., Teeäär, R., Schraml, J., Götz, J., 1982. High resolution ²⁹Si NMR study of the structure and devitrification of lead-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 50(2), 215-218.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., Yokokawa, T., 1991. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127(1), 53-64.
- Mastelaro, V. R., Zanutto, E. D., Lequeux, N., Cortes, R., 2000. Relationship between short-range order and ease of nucleation in Na₂Ca₂Si₃O₉, CaSiO₃ and PbSiO₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262(1), 191-199.

- McKeown, D. A., Galeener, F. L., Brown, G. E., 1984. Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. *Journal of non-crystalline solids*, 68(2-3), 361-378.
- McKeown, D. A., Waychunas, G. A., Brown, G. E., 1985. EXAFS study of the coordination environment of aluminum in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 74(2-3), 349-371.
- Merzbacher, C. I., Sherriff, B. L., Hartman, J. S., White, W. B., 1990. A high-resolution ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124(2), 194-206.
- Morgan, S. H., Henderson, D. O., Magruder, R. H., 1991. Infrared and Raman spectra of lead fluorosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 128(2), 146-153.
- Morikawa, H., Takagi, Y., Ohno, H., 1982. Structural analysis of $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 53(1-2), 173-182.
- Mozzi, R. L., Warren, B. E., 1969. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2(4), 164-172.
- Mydlar, M. F., Kreidl, N. J., Hendren, J. K., Clayton, G. T., 1970. X-ray diffraction study of lead silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11(6), 196.
- Mylyanych, A., Sheredko, M., Melnyk, S., 1999. Study of glass structures and crystalline phases in the $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(3), 513-521.
- Mysen, B. O., Richet, P., 2005. *Silicate glasses and melts: properties and structure* (Vol. 10). Elsevier.
- National Toxicology Program, 2012. NTP Monograph: Health Effects of Low-Level Lead. NTP monograph, (1), i.
- Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Henderson, G. S., Sawyer, R., Secco, R. A., 2015. Direct and indirect evidence for free oxygen (O^{2-}) in MO-silicate glasses and melts (M= Mg, Ca, Pb). *American Mineralogist*, 100(11-12), 2566-2578.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Massiot, D., 2004. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), 5071-5079.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical geology*, 229(1), 173-185.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Massiot, D., 2007. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2), 180-184.

- Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., Massiot, D., 2008a. Structure of Mg-and Mg/Ca aluminosilicate glasses: 27 Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, 93(11-12), 1721-1731.
- Novikov, A. N., Neuville, D. R., Hennet, L., Gueguen, Y., Thiaudière, D., Charpentier, T., Florian, P., 2017. Al and Sr environment in tectosilicate glasses and melts: Viscosity, Raman and NMR investigation. *Chemical Geology*, 461, 115-127.
- Ohno, H., Nagasaki, T., Igawa, N., Kawamura, H., 1991. Neutron irradiation effects of PbO-SiO₂ glasses. *Journal of nuclear materials*, 179, 473-476.
- Pan, Z., Morgan, S. H., Long, B. H., 1995. Raman scattering cross-section and non-linear optical response of lead borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 185(1-2), 127-134.
- Pascal, P., Pacault, A., Pannetier, G., 1958. *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson.
- Poulsen, H. F., Neufeind, J., Neumann, H. B., Schneider, J. R., Zeidler, M. D., 1995. Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188(1-2), 63-74.
- Prabakar, S., Rao, K. J., Rao, C. N. R., 1991. A MAS NMR investigation of aluminosilicate, silicophosphate, and aluminosilicophosphate gels and the evolution of crystalline structures on heating the gels. *Journal of Materials Research*, 6(3), 592-601.
- Rabinovich, E. M., 1976. Lead in glasses. *Journal of Materials science*, 11(5), 925-948.
- Richet, P., 2007. *La petite encyclopédie du verre*. VERRE-PARIS THEN VERSAILLES-, 13(2), 8.
- Rybicki, J., Rybicka, A., Witkowska, A., Bergmański, G., Di Cicco, A., Minicucci, M., Mancini, G., 2001. The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(43), 9781.
- Saini, A., Khanna, A., Michaelis, V. K., Kroeker, S., González, F., Hernández, D., 2009. Structure–property correlations in lead borate and borosilicate glasses doped with aluminum oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(45), 2323-2332.
- Scholze, H., 1981. *Le Verre: Nature. Structure et Propriétés*, second ed., Institut du verre, Paris.
- Shannon, R. T., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), 751-767.
- Shelby, J. E., Schubert, U., 1997. *Introduction to glass science and technology*. *Angewandte Chemie-English Edition*, 36(20), 2248-2248.
- Sigaev, V. N., Gregora, I., Pernice, P., Champagnon, B., Smelyanskaya, E. N., Aronne, A., & Sarkisov, P. D., 2001. Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy. *Journal of non-crystalline solids*, 279(2), 136-144.

- Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A., 1982. The structure of glasses and crystalline compounds in the system PbO-SiO₂, studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(2-3), 423-430.
- Stanworth, J. E., 1948. On the structure of glass. *J. Soc. Glass Technol*, 32, 154-172.
- Stebbins, J. F., 1987. Identification of multiple structural species in silicate glasses by ²⁹Si NMR. *Nature*, 330(6147), 465-467.
- Stebbins, J. F., Kroeker, S., Lee, S. K., Kiczanski, T. J., 2000. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ²⁷Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275(1), 1-6.
- Sun, K. H., 1947. Fundamental condition of glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(9), 277-281.
- Suzuya, K., Kohara, S., Ohno, H., 1999. A reverse monte carlo study of lead metasilicate glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(S1), 144.
- Suzuya, K., Price, D. L., Saboungi, M. L., Ohno, H., 1997. Intermediate-range order in lead metasilicate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 133(1-4), 57-61.
- Takaishi, T., Takahashi, M., Jin, J., Uchino, T., Yoko, T., 2005. Structural Study on PbO-SiO₂ Glasses by X-Ray and Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6), 1591-1596.
- Veron, O., 2010. Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag⁺/Na⁺ et précipitation de nano agrégats métalliques. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- Wang, P. W., Zhang, L., 1996. Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra. *Journal of non-crystalline solids*, 194(1-2), 129-134.
- Warren, B. E., 1933. X-ray diffraction of vitreous silica. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 86(1-6), 349-358.
- Warren, B. E., 1941. Summary of work on atomic arrangement in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 24(8), 256-261.
- Witke, K., Willfahrt, M., Hübert, T., Reich, P., 1995. Low frequency Raman investigations of lead borate and lead aluminoborate glasses. *Journal of molecular structure*, 349, 373-376.
- Worrell, C. A., Henshall, T., 1978. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(3), 283-299.
- Yamada, K., Matsumoto, A., Niimura, N., Fukunaga, T., Hayashi, N., Watanabe, N., 1986. Short range structural analysis of lead silicate glasses by pulsed neutron total scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(3), 831-837.
- Yoko, T., Tadanaga, K., Miyaji, F., & Sakka, S., 1992. A ²⁰⁷Pb MAS-NMR study of Pb-containing glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 150(1-3), 192-196.

- Zachariasen, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841-3851.
- Zanotto, E. D., Mauro, J. C., 2017. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol471. 490-495.
- Zarzycki, J., 1982. *Les verres et l'état vitreux*. Masson.114.

II. Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre, on évoque la stratégie expérimentale ainsi que les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse. L'objectif principal est de comprendre le rôle du plomb dans le réseau silicaté à travers une approche thermodynamique et structurale. Le choix des compositions a évolué selon les résultats obtenus et les techniques utilisées ont été adoptées selon les deux approches annoncées.

II.1 Choix des compositions étudiées

Étant donnée la composition complexe du REFIOM et l'importance du plomb dans les verres « notamment le Cristal », le choix a été porté au départ vers le système binaire PbO-SiO₂ pour deux raisons : d'une part, comprendre au mieux le rôle du plomb en se limitant à deux oxydes, et d'autre part, malgré la richesse des données bibliographiques traitant de ce système, le rôle du plomb reste en discussion. Ensuite, deux systèmes ternaires ont été explorés (PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂). Cependant, à l'inverse du binaire PbO-SiO₂, les données bibliographiques liées à l'incorporation de l'aluminium et du calcium dans les silicates de plomb sont limitées.

Le deuxième volet de cette étude porte sur la mise en œuvre et la caractérisation de nouveaux matériaux pour l'immobilisation durable d'éléments toxiques tels que le plomb. Dans des travaux antérieurs ([Romero et al., 2000](#) ; [A. Karnis. 2009](#)), les vitrocéramiques ont été présentées comme une alternative au stockage pour l'immobilisation des REFIOM. Dans ce cadre-là, une partie de ce travail est portée sur les vitrocéramiques. Étant donné que, dans la littérature, les verres issus du système binaire PbO-SiO₂ sont connus pour présenter une nucléation en surface (nucléation-hétérogène) ([Neiman et al., 1982](#)) alors que les aluminosilicates de magnésium ainsi que les silicates de calcium et de sodium présentent une nucléation en volume (nucléation-homogène) (3MgO-Al₂O₃-3SiO₂ dans [Fokin et al. \(2003\)](#) et Na₂O-2CaO-3SiO₂ dans [Narayan et Kelton \(1997\)](#)), on a choisi d'effectuer des tests de dévitrification principalement sur quelques compositions issues des deux systèmes ternaires PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂.

II.2 Elaboration des verres

Comme il a été évoqué dans le premier chapitre, la toxicité du plomb ainsi que sa volatilité sont bien connues. Ainsi, et afin de palier le risque d'intoxication au laboratoire, une composition initiale de verre PbSiO_3 (50 mol.% PbO - 50 mol.% SiO_2) a été élaborée en collaboration avec la manufacture Baccarat. Cette composition initiale a été utilisée comme base pour l'élaboration de toutes les autres compositions étudiées dans ce travail, que ce soit dans le système binaire ou dans les deux systèmes ternaires.

II.2.1 Les silicates de plomb (PbO-SiO_2)

La préparation de la composition initiale, qu'on appellera base Baccarat, a été effectuée par un mélange stœchiométrique de 1.2 Kg de matières premières composées de sable fin (SiO_2) et de minium (Pb_3O_4) suivie d'une fusion dans un creuset en platine-rhodium. Vu la masse importante des matières premières par rapport à la taille du creuset, la fusion a été effectuée en deux fois. Le traitement thermique suivant le processus de Baccarat est le suivant : une montée en température lente jusqu'à 900°C en 9h (soit 100°C/h) puis un palier de 9h, refroidissement lent, suivi d'une seconde fusion identique avec le reste de matières premières ajoutées dans le creuset. Le verre a été coulé dans un moule métallique sous forme de barreau et n'a pas subi de traitement thermique de recuit puisqu'il a été destiné à être broyé par la suite. Le verre final montre une fusion complète sans présence d'infondus ou de bulles et sa masse est de 1.18 Kg. Cependant, on obtient deux couleurs différentes (jaune et orange). Le verre obtenu qu'on nommera « verre initial » est présenté dans la **Figure II-1**. A première vue, le verre initial laisse penser qu'on a une composition chimique non-homogène. C'est la raison pour laquelle différentes méthodes de caractérisations ont été utilisées pour comprendre la différence de coloration. Comme on va le voir dans le chapitre suivant, les résultats de la densité, l'analyse chimique par microsonde, la spectrométrie Raman et l'absorption des Rayons X au seuil L_{III} du plomb montrent des résultats identiques. On note que les parties jaunes ont été coulées et que les parties rouge-orange ont été récupérées au fond du creuset. L'hypothèse qui nous semble plausible est que la coloration rouge-orange correspond à une faible contamination en platine.



Figure II-1 : Photo du verre initial, fabriqué à la manufacture de Baccarat.

Pour les différentes synthèses, la majeure partie du verre initial a été broyée, fondue et broyée une deuxième fois pour être utilisée dans l'élaboration des autres compositions.

Les différentes compositions de PbO-SiO_2 (**Figure II-2**) ont été synthétisées en mélangeant le verre initial avec SiO_2 pour les compositions riches en silice ou avec PbO pour les compositions riches en plomb. Les noms utilisés pour désigner les verres rappellent la composition chimique nominale, PAX.Y indique ainsi un verre ayant X mol.% de SiO_2 , Y mol.% d' Al_2O_3 et $(100-X-Y)$ mol.% de PbO . Étant hygroscopiques, les poudres de SiO_2 et de PbO ont été séchées dans un four à moufle pendant une nuit à 1000°C et 200°C respectivement. Ensuite, elles sont refroidies et conservées au sec dans un dessiccateur. Pour les compositions riches en silices, les poudres sont pesées dans les proportions voulues dans un creuset de platine et versées dans un broyeur en agate (broyeur automatique) pour broyer finement les composants dans l'éthanol pendant une heure, tandis que les compositions riches en plomb ont été broyées dans un mortier en agate (broyage manuel).

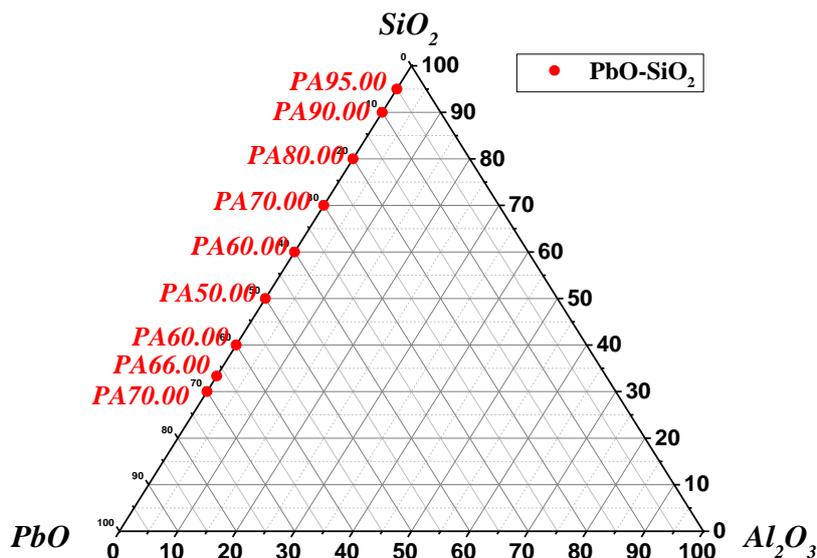


Figure II-2 : Compositions synthétisées dans le système $PbO-SiO_2$. Les points en rouge représentent les compositions nominales en mol. %

Une fois l'éthanol évaporé, le creuset en platine a été fermé par un couvercle (spécifique pour limiter les problèmes de volatilisation) et placé dans le four pour la fusion. Les températures de fusion ont été estimées à partir du diagramme de phase de $PbO-SiO_2$ d'après Jak et al. (1998) et qui est présenté en **Figure II-3**. Lors de la fusion, le creuset a été porté au-delà de la température de fusion selon la teneur en silice : plus la teneur en silice est importante, plus la température de fusion estimée est dépassée et plus la durée du traitement thermique est longue, et inversement. Toutes les compositions ont été trempées par immersion partielle des creusets dans l'eau (à température ambiante), à l'exception du verre PA95.00. Ce dernier a été obtenu par lévitation aérodynamique dans le laboratoire CEMHTI-CNRS (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation - Orléans), en utilisant 15 mg de l'échantillon obtenu sous forme d'une céramique issue d'un traitement thermique préliminaire à 1650°C. Pour chaque synthèse, le creuset a été pesé avant et après la fusion sans perte de masse significative observée ce qui indique qu'on n'a pas de volatilisation significative du plomb. Afin d'obtenir un verre le plus homogène possible, le produit obtenu est broyé, fondu et vitrifié de la même façon trois fois de suite jusqu'à six fois pour les compositions les plus riches en silice.

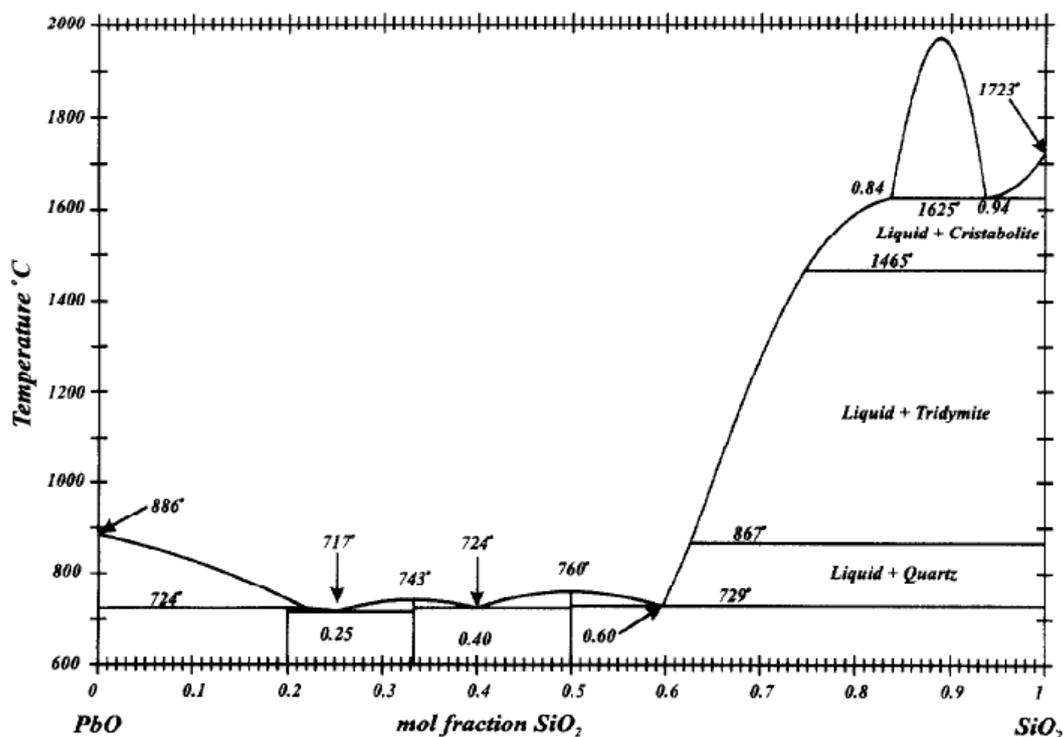


Figure II-3 : Diagramme de phase du système PbO-SiO₂ en fraction molaire de SiO₂
(Jak et al., 1998)

II.2.2 Les aluminosilicates de plomb (PbO-Al₂O₃-SiO₂)

Toutes les compositions nominales synthétisées sont présentées visuellement sur le diagramme ternaire **Figure II-4**. Le procédé de synthèse est le même que pour le binaire avec l'utilisation du verre initial synthétisé chez Baccarat. La poudre d'alumine a été séchée à 1000°C pendant une nuit. Les compositions à 50 mol.% de SiO₂ (PA50.10, PA50.15, PA50.20 et PA50.25) ont été synthétisées en premier, suivies des compositions du joint (R = 3) et du joint (R = 1) avec R = PbO/Al₂O₃. Le choix des compositions a été effectué afin de voir l'effet de la substitution du plomb par l'aluminium (pour les compositions à 50 mol.% de SiO₂), puis de comparer cet effet avec le joint (R=1). Les compositions du joint (R=3) ont été synthétisées en même temps que celles du joint (R=1) afin de voir si le plomb joue le même rôle que les alcalins et les alcalino-terreux dans les verres aluminosilicatés (voir chapitre IV).

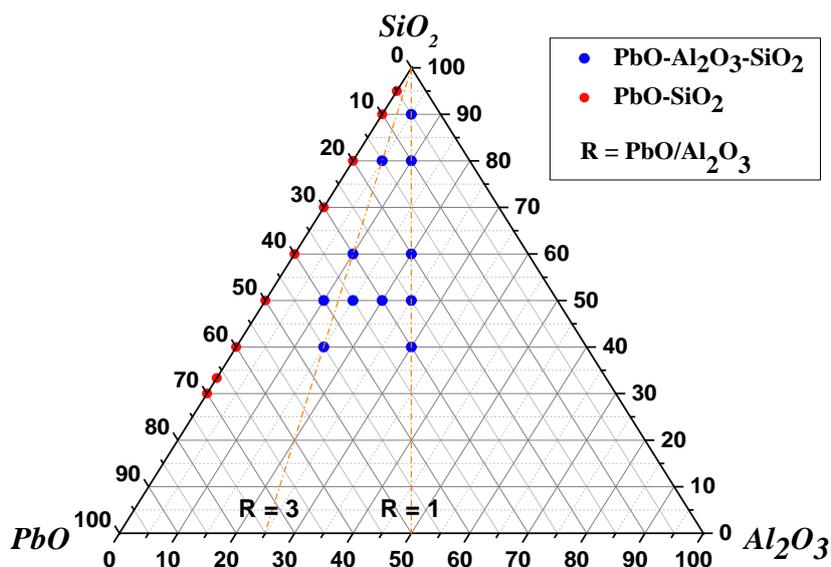


Figure II-4 : Compositions synthétisées dans le diagramme $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Les points en bleu représentent les compositions nominales en mol. %

Les températures de fusion ont été estimées à partir du diagramme de phase de $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ d'après Chen et al. (2001) et qui est présenté en **Figure II-5**. Lors de la trempe, les verres de compositions PA50.25 ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et PA40.30 ont été les plus difficiles à obtenir à cause d'une cristallisation rapide. Si, pour la composition PA40.30, on a pu obtenir un verre homogène, ce n'était pas le cas du PA50.25. En effet, pour la composition PA50.25, on a toujours obtenu un verre avec une cristallisation en surface.

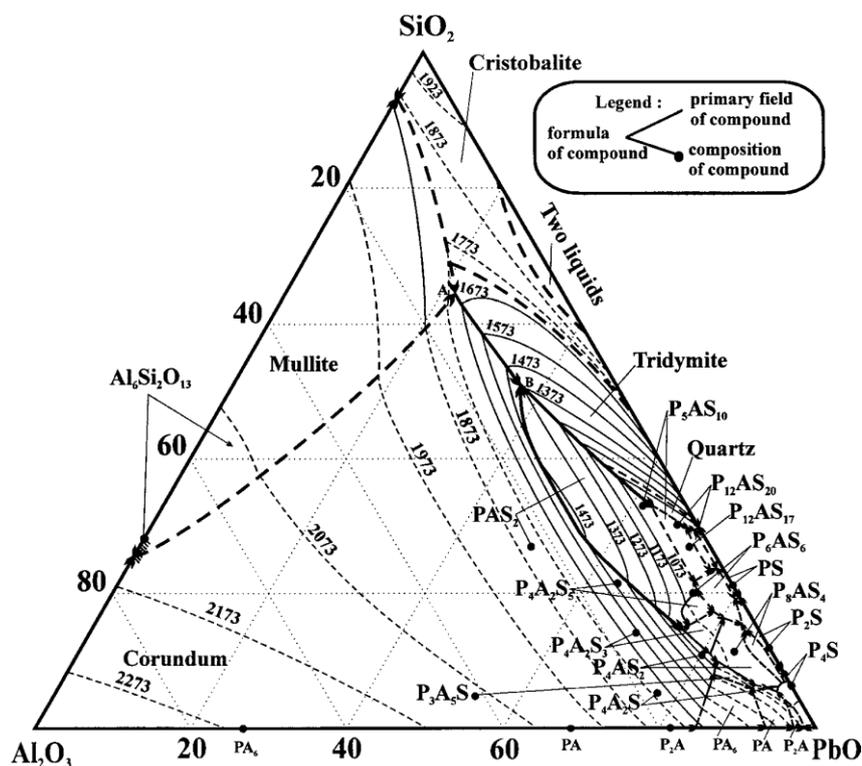


Figure II-5 : Diagramme de phase du système $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Les compositions sont en pourcentage massique et les températures en Kelvin (Chen et al., 2001)

II.2.3 Les silicates de calcium et de plomb (PbO-CaO-SiO_2)

Comme pour les autres compositions, les verres silicatés de calcium et de plomb (Figure II-6) ont été synthétisés à partir de la base Baccarat avec l'ajout du carbonate de calcium (CaCO_3). Le carbonate de calcium a été séché pendant une nuit à 500°C . A l'inverse des deux premières séries de synthèses, le traitement thermique a été en deux étapes : une première étape de décarbonatation avec une augmentation progressive de température ($\sim 70^\circ\text{C/h}$) de 20 à 900°C suivie d'une augmentation rapide en température (60°C/min) pour la fusion. Toutes les compositions ont subi une décarbonatation durant une nuit à l'exception de la compo PC50.12,5 qui a une subi une décarbonatation sur plusieurs jours. En effet, comme on peut le voir sur le diagramme Figure II-7, la T_f de PA50.12,5 est à peu près égale à 1000°C et elle est proche de la température de décarbonatation de CaCO_3 . Ainsi, et pour éviter un dégazage trop rapide pouvant entraîner des pertes de liquide lors du traitement thermique, la température a été augmentée progressivement (5°C/2h). Enfin, la composition PC40.30 a été trempée par pressage rapide entre deux barres métalliques afin d'éviter la cristallisation.

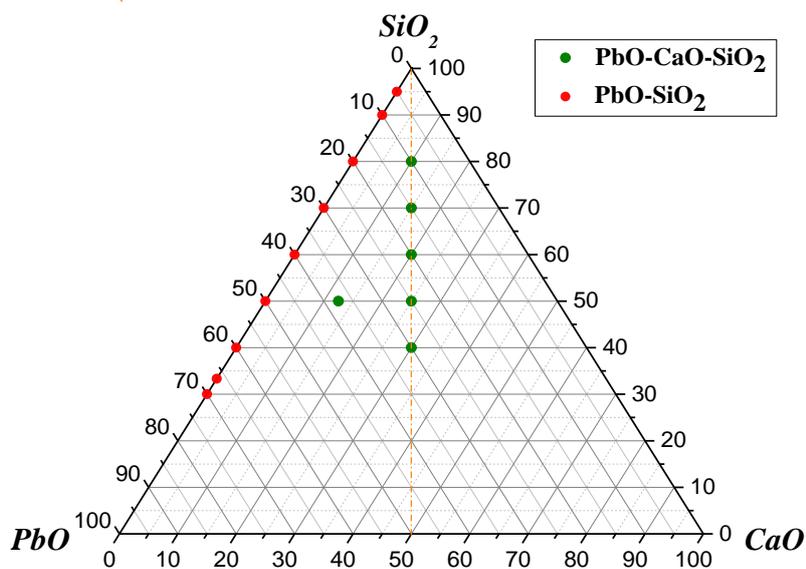


Figure II-6 : Compositions synthétisées dans le diagramme PbO-CaO-SiO₂. Les points en vert représentent les compositions nominales en mol. %

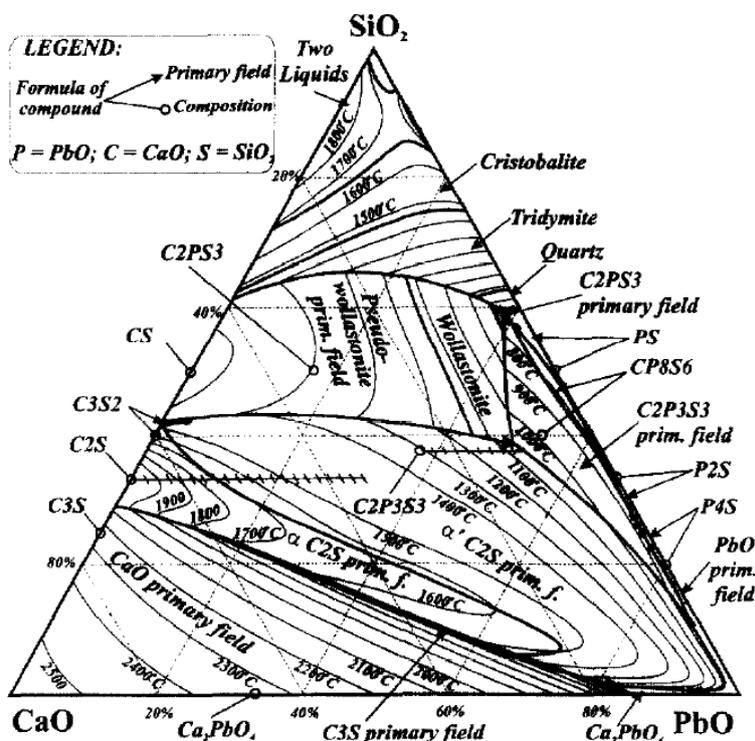


Figure II-7 : Diagramme de phase du système PbO-CaO-SiO₂. Les compositions sont en pourcentage molaire (Jak et al., 1998)

II.3 Elaboration des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques traitées dans cette étude ont été obtenues dans les locaux du Laboratoire des Matériaux Vitreux (LAMAV) de l'Université Fédérale de São-Carlos, Etat de São-Paulo-Brésil. Pour obtenir ces vitrocéramiques, on a choisi le schéma traditionnel de production, c'est-à-dire la dévitrification. En effet, et comme annoncé ci-dessus, les compositions PA50.20 et PA60.20 du système ternaire PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PC50.25 et PC60.20 du système ternaire PbO-CaO-SiO₂, ont subi des tests de nucléation/croissance pour des durées et des températures différentes. Pour compléter l'étude, quelques compositions du binaire PbO-SiO₂ ont été dévitrifiées. Les tests de nucléation/croissance ont été effectués dans un four à moufles horizontal (**Figure II-8**) contrôlé par un thermocouple placé à 1 cm de l'échantillon (avec une incertitude de 1°C). Les températures de nucléation ont été estimées à partir des courbes d'ATD (analyse thermique différentielle). Dans la pratique, on s'est placé entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de début du pic de cristallisation. Pour les observations microscopiques et les analyses de diffraction aux rayons X (DRX), nous avons accordé une attention particulière à l'étape de préparation, car toute imperfection, irrégularité de surface, fracture, dépôts (graisse, etc.) peut considérablement affecter la cristallisation. Ainsi, L'ensemble des échantillons ont été préparés sous forme de petites pastilles dont chacune des deux faces est polie à l'aide d'un porte échantillon métallique afin d'obtenir deux faces parallèles (**Figure II-8**). Les échantillons ont systématiquement été nettoyés à l'éthanol de façon à ôter au maximum toute trace de résidus (notamment de résine utilisée pour la fixation de l'échantillon lors du polissage).



Figure II-8 : Gauche) four tubulaire de recuit ; Droite) porte échantillon pour le polissage

Au vu des résultats obtenus, on a synthétisé un autre verre de composition chimique (58 mol% SiO₂ -19 mol% CaO -19 mol% PbO - 4 mol% TiO₂) et qu'on nomme PC58.19.19. Le but a été de voir l'effet de l'ajout d'un agent nucléant sur le processus de dévitrification.

II.4 Techniques expérimentales de caractérisation

Comme il a été indiqué dans le premier chapitre, la nature amorphe du verre nécessite une approche multi techniques pour mieux élucider sa structure. Cette thèse contient des informations recueillies à partir d'une profusion de différentes méthodes, et comme dans tous les domaines scientifiques, le scientifique qui souhaite donner un sens à un problème particulier doit avoir au moins une connaissance rudimentaire de chacune d'elles. Par conséquent, dans la présente section, les techniques couramment appliquées à la détermination de structure dans les verres sont brièvement introduites, de telle sorte que leurs applications spécifiques peuvent être discutées sans préambule plus tard.

II.4.1 Mesure de densité

Les mesures de densités ont été effectuées selon la méthode d'Archimède en utilisant le toluène comme liquide d'immersion. Pour chaque composition et afin d'obtenir des résultats les plus fiables possibles), une dizaine de morceaux ont été utilisés et c'est la moyenne des mesures qui sera présentée dans la suite du manuscrit. Lors des analyses, on a mesuré la densité du saphir, utilisée comme étalon. Ceci permet d'estimer l'erreur intrinsèque de cette méthode qui est de 0.001. La densité s'exprime en fonction de la masse de l'échantillon dans l'air et dans le toluène, ainsi que de la température du bain de toluène par la relation suivante :

$$\rho = \frac{M_a \times \rho_t}{M_a - M_t} \quad \text{II-1}$$

Avec M_a la masse de l'échantillon dans l'air, M_t la masse de l'échantillon dans le toluène et ρ_t la densité du toluène définie selon l'équation $\rho_t = 0.8845 - 0.9159 \cdot 10^{-3}T + 0.368 \cdot 10^{-6}T^2$ où T est la température en degré Celsius.

La densité d'un verre est fonction de sa composition chimique et de sa structure, mais aussi de son histoire thermique (vitesse de trempe). Pour s'affranchir des effets de masse, il est préférable de calculer les volumes molaires V_m . Ces volumes molaires se calculent selon l'équation (II-2) :

$$V_M = \frac{\sum_i x_i \times M_i}{100 \times \rho} \quad \text{II-2}$$

Avec ρ la densité, x_i et M_i respectivement la fraction molaire et la masse molaire du verre analysé.

II.4.2 Analyse chimique par Microsonde électronique

La microsonde électronique a été utilisée afin de s'assurer de la composition chimique de chacun des verres. Ces analyses ont été effectuées au service Camparis de l'Université Pierre et Marie Curie. Cette technique consiste à déterminer de façon quantitative la concentration d'un élément chimique donnée (Pb par exemple) dans le verre par rapport à la concentration connue du même élément dans un échantillon témoin. La surface de l'échantillon analysé est bombardée par un faisceau d'électrons entraînant une excitation des couches électroniques des atomes la constituant, et qui, en se désexcitant, émettent des photons X caractéristiques d'un atome en particulier, et qui sont analysés par des spectromètres à longueur d'onde (WDS).

Avant l'analyse, des morceaux de chaque échantillon synthétisé ont été enrobés avec de la résine sous forme de plots cylindriques. Ensuite, la surface contenant les verres a été polie jusqu'à en avoir un effet miroir et l'absence de toute rayure. Puis, le plot a été métallisé par un dépôt de graphite s'effectuant sous vide, afin de rendre la surface conductrice et d'éviter l'accumulation de charges dans les verres sous l'action du faisceau d'électrons.

Les analyses ont été effectuées par deux microsondes CAMECA (SX-100 et SX-FIVE) sous les mêmes conditions : une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 10 nA et un temps de comptage de 10 secondes. La composition chimique est établie sur une moyenne de 10 à 20 analyses réparties sur l'échantillon. Les compositions analysées (notées an. en % massiques) sont répertoriées avec les compositions nominales (notées mo. en % molaire et no. en % massique) ainsi que leur densité dans le **tableau II-1**.

Tableau II-2 : Compositions nominales (mo. % molaires ; no. % massiques), analysées (an. % massiques) et densité à température ambiante pour l'ensemble des verres synthétisés.

NOM		SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	d
PA95.00	mo.	95.00	5.00			2.420
	no.	83.65	16.35	-	-	
	an.	85.04 (67)	12.07 (45)			
PA90.00	mo.	90.00	10.00			2.810
	no.	70.78	29.22	-	-	
	an.	68.30 (20)	29.09 (39)			
PA80.00	mo.	80.00	20.00			3.470
	no.	51.85	48.15	-	-	
	an.	50.66 (82)	48.19 (85)			
PA70.00	mo.	70.00	30.00			4.241
	no.	38.58	61.42	-	-	
	an.	38.76 (33)	61.13 (70)			
PA60.00	mo.	60.00	40.00			5.130
	no.	28.76	71.24	-	-	
	an.	28.34 (14)	72.04 (52)			
PA50.00	mo.	50.00	50.00			5.974
	no.	21.21	78.79	-	-	
	an.	20.49 (10)	79.41 (60)			
PA40.00	mo.	40.00	60.00			6.630
	no.	15.22	84.78	-	-	
	an.	15.33 (12)	84.65 (51)			
PA33.00	mo.	33.33	66.66			7.089
	no.	11.86	88.14	-	-	
	an.	10.62 (12)	87.72 (1.15)			
PA30.00	mo.	30.00	70.00			7.301
	no.	10.34	89.66	-		
	an.	9.22 (24)	88.72 (29)			
PA50.10	mo.	50.00	40.00	10.00		5.107
	no.	23.20	68.93	7.87	-	
	an.	22.14 (16)	68.84 (35)	9.02 (29)		
PA50.15	mo.	50.00	35.00	15.00		4.717
	no.	24.33	63.28	12.39	-	
	an.	23.06 (12)	63.76 (38)	13.18 (42)		
PA50.20	mo.	50.00	30.00	20.00		4.142
	no.	25.59	57.04	17.37	-	
	an.	26.53 (18)	54.73 (44)	18.73 (40)		
PA50.25	mo.	50.00	25.00	25.00		3.662
	no.	26.98	50.12	22.90	-	
	an.	27.41(38)	50.49(88)	22.10 (59)		

PA90.05	mo.	90.00	5.00	5.00		2.464
	no.	76.88	15.87	7.25	-	
	an.	81.46 (20)	10.80 (16)	7.74 (07)		
PA80.10	mo.	80.00	10.00	10.00		2.791
	no.	59.65	27.70	12.65	-	
	an.	64.23 (41)	21.97 (42)	13.80 (07)		
PA60.20	mo.	60.00	20.00	20.00		3.584
	no.	35.67	44.16	20.17	-	
	an.	36.58 (16)	42.80 (17)	20.62 (04)		
PA60.10	mo.	60.00	30.00	10.00		5.974
	no.	31.84	59.15	9.01	-	
	an.	31.92 (18)	59.01 (20)	9.07 (03)		
PA40.30	mo.	40.00	30.00	30.00		4.205
	no.	19.77	55.07	25.16	-	
	an.	21.94 (26)	53.73 (53)	24.33 (51)		
PA40.15	mo.	40.00	45.00	15.00		6.634
	no.	17.20	71.86	10.94	-	
	an.	17.03 (15)	72.07 (21)	10.90 (06)		
PC80.10	mo.	80.00	10.00		10.00	-
	no.	63.25	29.37	-	7.38	
	an.	63.11 (68)	29.01 (75)		7.88 (35)	
PC70.15	mo.	70.00	15.00		15.00	3.499
	no.	50.10	39.88	-	10.02	
	an.	49.71 (20)	40.25 (20)		10.04 (04)	
PC60.20	mo.	60.00	20.00		20.00	4.166
	no.	39.22	48.58	-	12.20	
	an.	36.74 (27)	51.09 (55)		12.17 (31)	
PC50.25	mo.	50.00	25.00		25.00	4.553
	no.	30.08	55.88	-	14.04	
	an.	29.24 (43)	58.58 (78)		12.18 (60)	
PC40.30	mo.	40.00	30.00		30.00	4.842
	no.	22.29	62.11	-	15.60	
	an.	24.16 (24)	58.76 (13)		17.08 (12)	
PC50.12.5	mo.	50.00	37.50		12.50	5.315
	no.	24.88	69.32	-	5.80	
	an.	24.31 (21)	70.09 (19)		5.60 (08)	

II.4.3 Les Microscopies

Dans ce travail, la microscopie a été utilisée principalement dans la caractérisation microstructurale des vitrocéramiques obtenues par dévitrification.

- **Microscopie optique**

Le microscope optique est l'instrument d'observation le plus utilisé après l'œil. Grâce à la série de lentilles que compte l'appareil, on peut amplifier l'apparition de la surface analysée jusqu'à obtenir une résolution de l'ordre du micromètre.

Les micrographies présentées dans ce manuscrit ont été obtenues avec un microscope à caméra numérique ZEISS AXIO Imager A1m (au LAMAV- São-Carlos-Brésil). Ce type de microscope permet d'obtenir à la fois des micrographies en transmission et en réflexion, ce qui est très utile pour les observations de la cristallisation en surface.

- **Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage a été utilisé sur une seule composition (PC50.25) et dont on a suspecté la possibilité d'avoir une nucléation homogène. Le but a été d'acquérir des images très détaillées de l'échantillon ainsi que d'avoir une idée sur la composition chimique de la partie verre et de la partie cristallisée, par une microanalyse en dispersion d'énergie (EDX). On a effectué une microanalyse (EDX), car on n'avait pas à l'époque les données des analyses par microsonde électronique.

Les analyses ont été effectuées avec un MEB (Philips XL-30 FEG) au sein du laboratoire de caractérisation structurale (LCE -Laboratório de Caracterização Estrutural) de l'Université Fédérale de São-Carlos (Etat de São-Paulo, Brésil). Le principe de l'acquisition d'image consiste à balayer une zone de l'échantillon par un faisceau d'électrons, ce qui produit des interactions détectées par un capteur qui collecte les intensités des rayonnements émises à chaque point. L'acquisition a été effectuée sous une tension d'accélération de 25 kV. Étant faible, l'énergie utilisée permet d'obtenir des micrographies avec un meilleur contraste pour l'observation des détails de surface de l'échantillon. En effet, plus la tension d'accélération est importante, plus les électrons pénètrent profondément dans l'échantillon et moins les rayonnements émis sont caractéristiques de la topographie de la zone d'incidence du faisceau. Ainsi, les images ont été obtenues par détection d'électrons secondaires (mode SE).

L'analyseur EDX associé au MEB permet la réalisation de la microanalyse qui est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative où la détection des photons X caractéristiques d'un échantillon donné permet de déterminer la nature des éléments présents dans cet échantillon ainsi que leur proportion grâce à des standards ou témoins. En vue de ces analyses, l'échantillon a été placé sur un porte échantillon et métallisé sous vide.

II.4.4 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est l'une des techniques d'analyse thermique la plus répandue vu sa simplicité d'utilisation. En effet, l'analyse expérimentale consiste à placer l'échantillon dans un creuset en platine sous forme de poudre de verre ou en verre massif et de mesurer, à l'aide d'un thermocouple, la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte (sa température évolue linéairement sous l'effet de la consigne imposée). Les analyses ATD présentées dans ce travail ont été effectuées à l'IPG Paris sur un instrument Sétaram 96 Line Evo (**Figure II-9 gauche**) et au LAMAV (São-Carlos) sur un instrument NETZSCH DSC 404 cell (**Figure II-9 droite**). Les acquisitions ont été réalisées sous argon, avec l'utilisation du creuset en platine vide comme référence. Pour les analyses à Paris et à São-Carlos, environ 100 mg et 20 mg de masse échantillon ont été utilisés respectivement avec le même taux de montée en température (5°C/min). Lors de l'analyse du verre massif avec la Sétaram 96 Line Evo, une attention particulière a été portée à bien placer des petits morceaux de l'échantillon au fond du creuset afin d'offrir la meilleure surface de contact. La mesure de la température de l'échantillon est réalisée par le thermocouple situé en dessous du creuset contenant l'échantillon. Bien que cette mesure se fasse à proximité de l'échantillon, on peut observer une petite différence avec la température réelle de l'échantillon due au gradient thermique et au temps de transfert de la chaleur à travers la paroi du creuset (Notice d'utilisation de Sétaram 96 Line Evo), ce qui peut nécessiter une correction de température. Ainsi, l'utilisation d'un matériau dont la température du liquidus est connue, nous permet de savoir si une telle correction est nécessaire ou non. Dans notre cas, on peut voir que le pic du liquidus ($T_l = 762^\circ\text{C}$) de la composition PA50.00 **Figure II-10** est en accord avec le diagramme de phase **Figure II-3** ($T_l = 760^\circ\text{C}$) ce qui nous permet d'assurer la fiabilité de la mesure.



Figure II-9 : Canne d'analyse ATD ; Gauche) Sétaram 96 Line Evo (IPG Paris) . Droite) NETZSCH DSC 404 cell (LAMAV, São-Carlos).

Grâce à cette technique, on a pu déterminer les domaines de températures associés aux différentes transformations thermiques des verres synthétisés à savoir : la transition vitreuse (effet endothermique), les phénomènes de cristallisation (effets exothermiques) et la fusion des phases cristallisées (effets endothermiques). Ces trois phénomènes sont présentés dans la Figure II-10.

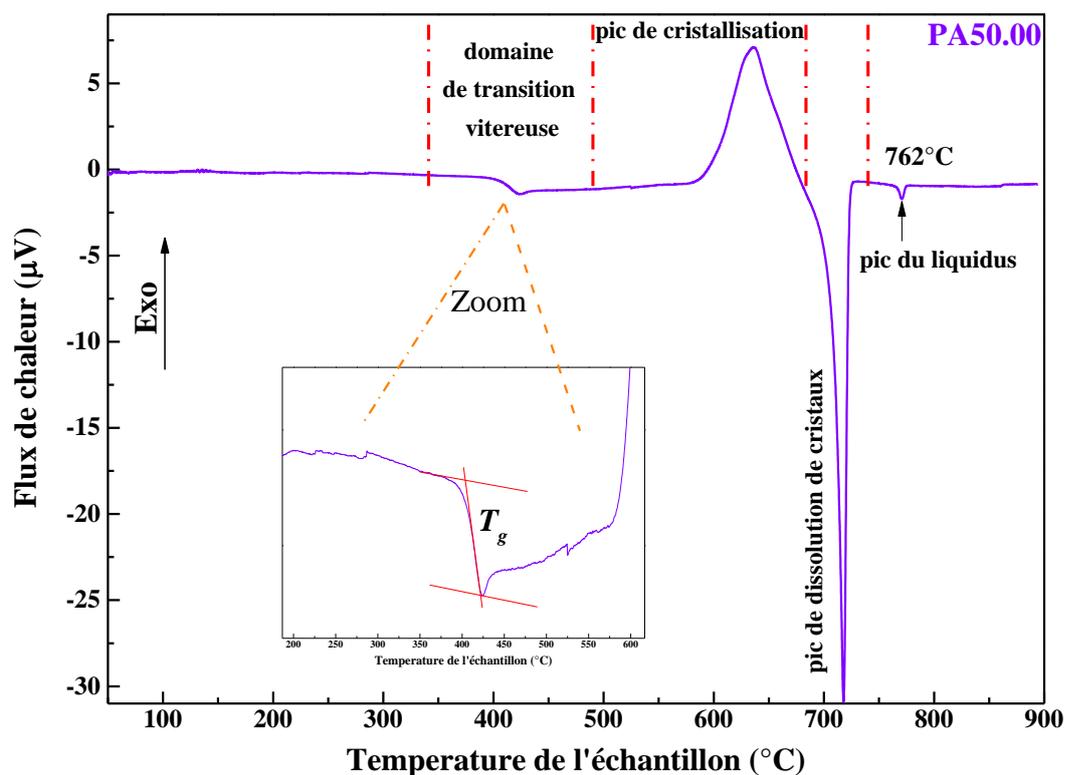


Figure II-10 : Courbe ATD de la composition PA50.00 présentant le domaine de transition vitreuse. le pic de cristallisation. le pic de dissolution de cristaux et le pic du liquidus ; le zoom montre la détermination de la T_g par la méthode de la tangente (la T_g correspond au point d'inflexion de la courbe).

II.4.5 Mesure de viscosité à basse température par machine de fluage

Il est bien connu que la mesure de viscosité des verres sur une gamme complète de températures allant de la température de transition vitreuse jusqu'à la température d'élaboration du matériau est impossible expérimentalement (Neuville et Richet., 1991 ; Neuville., 1992). Ceci est dû au changement des vitesses de déformation imposant un changement de technique de mesure et à la cristallisation du liquide intervenant dans le domaine $\eta = 10^6 - 10^9 \text{ Pa.s}$. C'est la raison pour laquelle, dans la pratique, différentes méthodes sont utilisées pour mesurer la viscosité selon le domaine de viscosité étudié (Neuville., 1992). À l'IPGP, on utilise deux dispositifs expérimentaux qui sont le dispositif de fluage pour les hautes viscosités (basses températures) et le viscosimètre rotatif pour les faibles viscosités (hautes températures) et par extrapolation (Neuville., 1992 ; Neuville., 2006), on obtient une courbe de viscosité complète. Pour des raisons techniques liées à la réparation tardive du viscosimètre rotatif, on ne présente dans ce travail que des mesures de viscosité obtenues à basses températures.

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'IPGP à l'aide du dispositif de fluage décrit par Neuville et Richet (1991) et présenté sur la **Figure II-11**. Ce dispositif permet de mesurer des viscosités absolues entre 10^8 et 10^{14} Pa.s dans un domaine de température compris entre 300 et 1000 °C. Ainsi, il est possible de déterminer la température de transition vitreuse T_g qui correspond à la température à laquelle la viscosité vaut $\eta = 10^{12}$ Pa.s par convention.

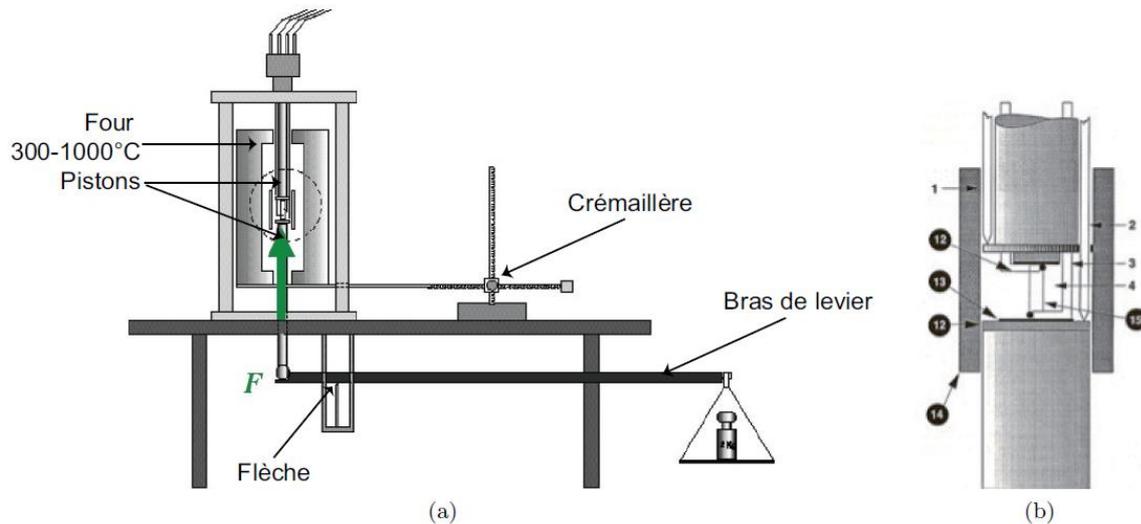


Figure II-11 : a) Schéma général de la machine de fluage ; b) grossissement des deux pistons compressant l'éprouvette de verre dans la machine de fluage. avec : 1. 2 : capteurs de position ; 3. 4 : thermocouples ; 12 : rondelle d'alumine ; 13 : feuille de platine ; 14 : barreau d'argent et 15 : éprouvette.

Le dispositif expérimental consiste à mesurer la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) d'un échantillon soumis à une contrainte uniaxiale donnée à température constante. La viscosité est décrite par la relation suivante (Neuville et Richet., 1991 ; Neuville., 1992) :

$$\eta = \frac{\sigma}{3(d \ln L / dt)} \quad \text{II-3}$$

Avec σ la contrainte subie par l'échantillon et $d \ln L / dt$ sa vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$).

L'échantillon de verre est placé entre deux pistons métalliques dont le supérieur est fixe alors que l'inférieur est mobile. En plaçant des masses sur le plateau, on impose des contraintes à l'échantillon qui sont transmises par l'intermédiaire du bras de levier provoquant son écrasement. La déformation des éprouvettes est donc due à l'application d'une contrainte uniaxiale verticale. L'échantillon est séparé des pistons par deux rondelles d'alumine qui, via leurs faibles conductivités thermiques, permettent l'isolation de l'échantillon. Avant les mesures, deux feuilles de platine ont été placées au-dessus et en-dessous de l'échantillon afin d'éviter toute réaction chimique avec les rondelles. Avant de commencer la mesure, on doit attendre environ 45 min jusqu'à la stabilisation de la température dont le contrôle est effectué via les deux thermocouples Pt/Pt₉₀-Rh₁₀ placés de part et d'autre de l'échantillon. L'erreur intrinsèque de mesure des thermocouples est inférieure à 0.2 °C. Pour maintenir un faible

gradient thermique même lors des analyses en basse température, un barreau d'argent a été placé autour de l'échantillon garantissant une valeur inférieure à 0.2 °C.

Les échantillons utilisés lors de ces mesures sont de forme cylindrique avec une longueur comprise entre 6 et 13 mm et un diamètre variant de 3 à 9 mm. Les éprouvettes ont été obtenues lors de la préparation initiale, soit par coulage du liquide dans des moules en graphite pour les verres ayant une faible viscosité, soit par carottage des verres lorsque la viscosité des liquides est trop importante. Dans les deux cas de figure, des recuits d'une nuit à une température inférieure à T_g ($T_g - 50^\circ\text{C}$, pour éviter une éventuelle nucléation) ont été effectués afin d'éliminer les contraintes mécaniques internes emmagasinées lors de la trempe et ainsi, faciliter la découpe et le carottage. En vue de ces mesures, les éprouvettes ont été polies afin d'obtenir deux faces parallèles. On tient à rappeler que, pour toutes les compositions citées dans ce travail, les différentes analyses ont été effectuées sur des échantillons issus du même lot de verre. Ceci est encore plus important si on veut effectuer des tests de nucléation et utiliser des données de viscosité, car les propriétés du verre dépendent directement de son histoire thermique et des conditions expérimentales auxquelles il a été obtenu.

Lors d'une mesure à température constante, et afin de confirmer le caractère newtonien de la déformation, nous avons appliqué différentes contraintes allant de 4 MPa à 800 MPa. Le calcul de la viscosité de l'éprouvette à une température donnée T est une moyenne des 20 à 40 mesures effectuées à différentes contraintes. La déformation est suivie au micromètre près grâce à deux capteurs linéaires. Ces capteurs sont en contact avec deux tiges en alumine dont l'une est fixée au piston supérieur (fixe) et l'autre en contact avec la rondelle d'alumine placée au-dessus du piston inférieur (mobile), permettant ainsi de mesurer leurs positions. En mesurant le raccourcissement au cours du temps (au dixième de seconde près), on peut ainsi calculer la viscosité. L'erreur de mesure est inférieure à 0.02 log Pa.s.

Sachant que la déformation s'effectue à volume constant, et qu'il est bien connu qu'au-delà de 45% d'écrasement l'éprouvette prend une forme type barillet (Neuville., 1992) et que par conséquent la relation (II-3) n'est plus valable, les mesures ont été effectuées jusqu'à 45 % de déformation.

II.4.6 Etude de la structure des verres par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée dans ce travail afin d'obtenir des informations sur la structure des verres synthétisés. Ces données structurales sont nécessaires pour appuyer

ou non les hypothèses formulées suite à l'observation macroscopique issue des analyses primaires (mesures de densité, mesures de viscosité et analyse thermique). D'autre part, et comme on l'a vu dans le premier chapitre, si pour les verres PbO-SiO₂ la spectrométrie Raman a été largement utilisée, les données Raman sur les verres d'aluminosilicate de plomb et calcium-silicate de plomb sont inexistantes.

- **Principe**

La spectroscopie Raman est considérée comme une spectroscopie vibrationnelle (étude des vibrations moléculaires) et repose sur l'excitation et les vibrations de liaisons suite à l'interaction entre le matériau et un rayonnement électromagnétique. En effet, on focalise une onde monochromatique intense de fréquence ν_0 sur l'échantillon étudié qui permet l'excitation des molécules depuis un état électronique fondamental (E_0) vers un état électronique excité (E_n) (**Figure II-12**). Une fois excitées, les molécules émettent de la lumière pour revenir à l'état fondamental. Si les molécules reviennent au même niveau vibrationnel, la fréquence de la lumière diffusée est alors égale à celle absorbée (c'est-à-dire une interaction élastique), on parle de diffusion Rayleigh. Dans le cas contraire, si les molécules reviennent à un niveau vibrationnel différent, la fréquence de la lumière diffusée est différente de celle incidente (c'est-à-dire une interaction inélastique), on parle de diffusion Raman ou d'effet Raman. Cet effet Raman présente deux mécanismes de diffusion, appelés Stokes et anti-Stokes. Pour la diffusion Stokes, l'énergie de la lumière diffusée est plus faible que celle de la lumière excitatrice. Ceci implique un retour de la liaison chimique à un état d'énergie supérieure avec une fréquence inférieure à celle du rayonnement incident. Pour la diffusion anti-Stokes, on a le phénomène inverse, c'est-à-dire que l'énergie de la lumière diffusée est plus élevée que celle de la lumière excitatrice. Par conséquent, on a un retour de la liaison chimique à un état d'énergie, inférieur et une fréquence plus grande. Ainsi, un spectre Raman présente des bandes symétriques de part et d'autre de la fréquence incidente (**Figure II-12**). Seule la partie anti-Stokes est exploitée sur les spectres présentés dans cette étude.

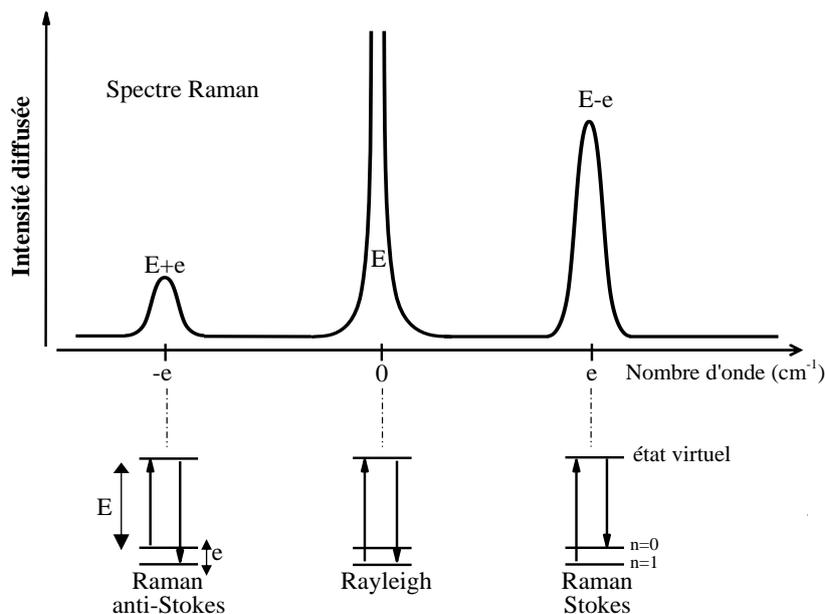


Figure II-12 : Représentation schématique de l'effet Raman suite à l'interaction entre un faisceau monochromatique et la matière. Figure d'après (Neuville et al., 2013).

- **Acquisition et traitement des spectres**

Les spectres Raman ont été acquis à l'IPGP avec un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000. La source monochromatique incidente est un laser de longueur d'onde $\lambda = 488.1$ nm et dont la puissance de sortie du laser est d'environ 1 W. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon étudié via un objectif x100 d'un microscope Olympus qui collecte également le faisceau rétrodiffusé et avec une ouverture du trou confocale réglée à 300 μ m. La puissance du faisceau sur l'échantillon est de l'ordre de la centaine de milliwatts. L'appareil est équipé d'un détecteur CDD (Charge-couple detector) refroidi à l'azote liquide. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante entre 20 et 1400 cm^{-1} avec un temps d'acquisition de 300s. Pour plus de détail technique, on invite le lecteur à se référer à Neuville et al. (2014, revue).

Le traitement des spectres Raman est à notre égard un des points les plus importants dans cette étude car, comme on va le voir par la suite, la déconvolution des spectres dans le système PbO-CaO-SiO₂, est basée sur l'évolution des spectres Raman du système binaire PbO-SiO₂. Ainsi, il faut utiliser le même mode opératoire à chaque fois. C'est la raison pour laquelle la soustraction de la ligne de base a été effectuée sur les spectres bruts en mode linéaire en prenant le point minimal à chaque fois et en utilisant le logiciel OriginLab. Suite à cela, les spectres ont été normalisés à l'aire des pics avec le logiciel fityk pour comparer les spectres entre eux. Une fois les spectres comparés, par superposition des spectres deux par

deux, on identifie les zones qui demeurent inchangées et on effectue une deuxième soustraction de ligne de base par fityk. Suite à cette étape, on a effectué les déconvolutions de l'enveloppe à hautes fréquences (850 - 1300 cm^{-1}). L'ensemble de ces étapes est présenté dans la **Figure II-13**.

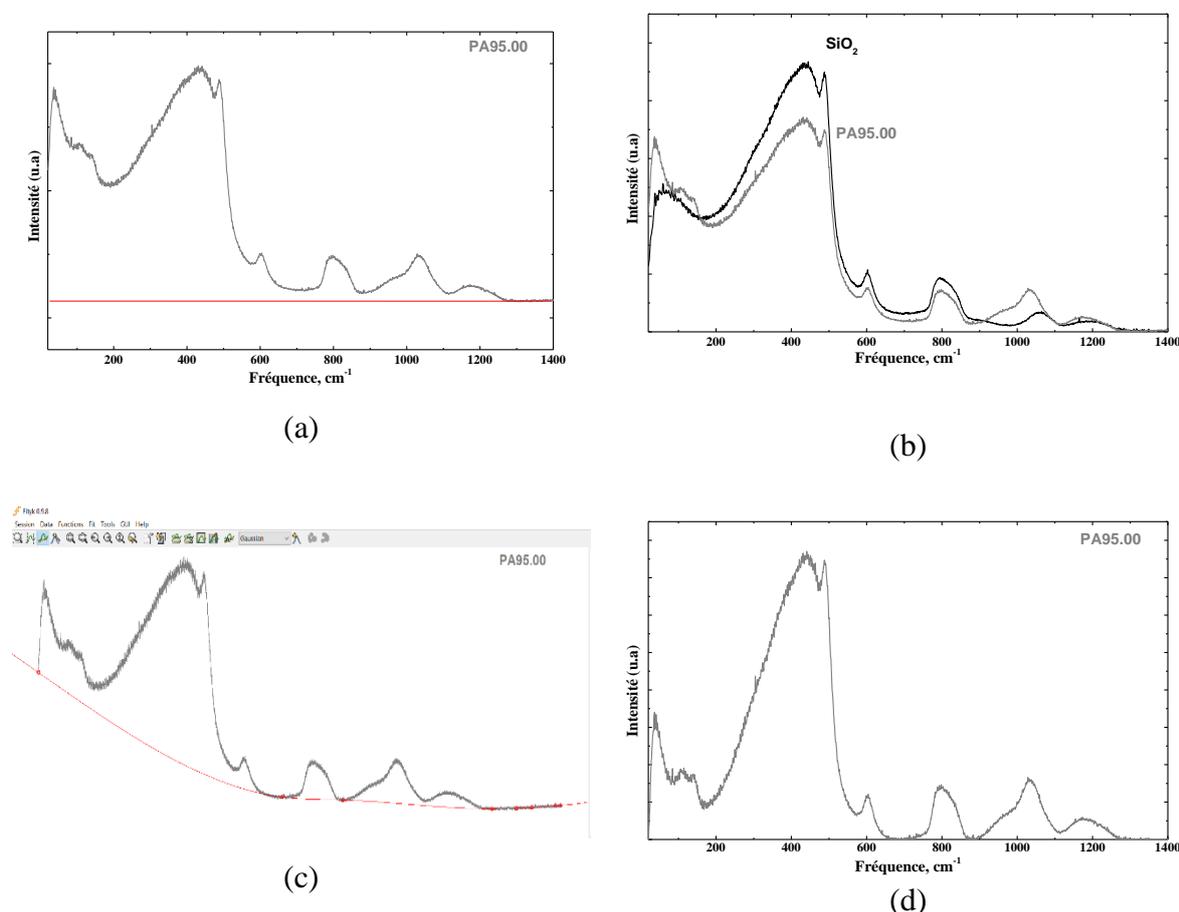


Figure II-13 : Les différentes étapes effectuées lors du traitement d'un spectre Raman (ex : PA95.00) ; (a) 1^{ère} soustraction de ligne de base. (b) superposition des deux spectres (SiO_2 & PA95.00). (c) 2^{ème} soustraction de ligne de base. (d) spectre PA95.00 après soustraction.

La déconvolution de l'enveloppe à hautes fréquences (850 - 1300 cm^{-1}) a été effectuée par l'ajout de bandes gaussiennes et en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés et le caractère aléatoire du résiduel (Seifert et al., 1982 ; Mysen et al., 1982; Mysen, 1990). La première étape de la déconvolution consiste à prendre l'enveloppe du spectre Raman du verre SiO_2 comme référence. L'enveloppe du spectre Raman de la silice a été déconvoluée, selon les références citées au-dessus, en trois bandes gaussiennes. Ces bandes seront expliquées en détails dans les prochains chapitres de cette thèse. Avec l'introduction de PbO , on observe des changements d'allure de l'enveloppe à hautes fréquences (**Figure II-13**).

Suite à ces changements, on effectue la différence entre l'enveloppe du spectre **B** (ex : PA95.00) et l'enveloppe du spectre référence **A** (ex : SiO₂). La différence entre les deux spectres permettra d'évaluer la formation de nouvelles bandes par rapport à l'enveloppe de référence. Ensuite, on applique une dérivée sur le spectre (**B**) afin de déterminer les points d'inflexions. Ces points d'inflexions seront utilisés pour positionner les sommets des bandes gaussiennes. Puis, on fitte l'enveloppe à hautes fréquences avec les nouvelles bandes gaussiennes ajoutées. Enfin, on effectue les réajustements sur la hauteur des bandes, la position et la largeur à mi-hauteur (FWHM). Ces réajustements devront être effectués afin d'obtenir le meilleur résiduel possible tout en gardant un sens physique des bandes gaussiennes ajoutées. Ce mode opératoire a été utilisé de façon continue sur chaque nouveau spectre, c'est-à-dire que, quand on a un nouveau spectre **C** (avec une teneur plus importante en plomb), le spectre de référence n'est plus le spectre **A** (spectre de la silice) mais le spectre (**B**) et ainsi de suite.

Cependant, ce mode opératoire ne peut pas être toujours satisfaisant, notamment quand on obtient un élargissement de l'enveloppe à hautes fréquences sans l'apparition d'un sommet bien distinct (absence de point d'inflexion sur la courbe dérivée). Dans ce cas, il faut trouver le bon compromis entre le nombre des bandes gaussiennes ajoutées, le caractère aléatoire du résiduel et la cohérence avec ce qui précède et ce qui suivra. Cette opération pourrait être répétée plusieurs fois avant de trouver le bon compromis car chaque modification sur un spectre donné entraînera une modification sur l'ensemble des spectres.

Enfin, il est important de signaler que, même si le modèle de déconvolution obtenu fitte bien avec l'allure de l'enveloppe à hautes fréquences, l'aire sous les bandes gaussiennes ne permet pas de quantifier à 100% les concentrations des espèces Q (Q , cation tétracoordonné). Cependant, plusieurs études ont permis de valider cette méthodologie en comparant les résultats des déconvolution des spectres Raman avec les résultats de déconvolution des spectres RMN de ²⁹Si (voir la revue [Neuville et al., 2014](#)). Donc, de la même manière, les résultats de déconvolution des spectres Raman des verres PbO-SiO₂ ont été comparés aux résultats RMN de ²⁹Si de verres PbO-SiO₂ de la littérature (résultats RMN, voir chapitre I.2.4).

II.4.7 Etude de la structure des verres par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS – X-ray Absorption Spectroscopy)

- **Principe**

L'absorption des rayons X est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur l'état redox d'un élément chimique donné ainsi que l'arrangement structural autour de lui (dans notre étude, c'est le plomb qui est ciblé). L'échantillon est bombardé avec des rayons X à haute énergie. Certains de ces rayons X possédant des énergies proches de celles des orbitales électroniques des atomes bombardés, ils vont alors provoquer l'excitation ou l'éjection d'un électron de cœur vers le continuum interatomique. Cette absorption peut être quantifiée en comparant l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau transmis, en mesurant la fluorescence émise par les atomes excités ou en mesurant l'intensité du rayonnement d'électron Auger. L'intensité du rayonnement transmis I est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t} \quad \text{II-4}$$

Avec I_0 l'intensité du rayonnement incident, $\mu(E)$ le coefficient d'absorption (probabilité d'absorption des rayons X) et t l'épaisseur de l'échantillon. De la même manière on peut déterminer l'intensité de fluorescence $I_f = \mu(E) * I_0$, ou l'intensité d'électron Auger $I_a = \mu(E) * I_0$.

Lorsque le rayon X incident possède une énergie égale à celle de l'énergie d'ionisation d'un électron de cœur, on observe un saut d'absorption (**Figure II-14**) : on parle alors de seuil d'absorption et qui correspond, comme citée ci-dessus, à l'éjection de l'électron vers le continuum interatomique. Étant donné que chaque atome a des électrons de cœur avec des niveaux d'énergies d'ionisation bien définies, nous pouvons sélectionner l'énergie de rayons X appropriée au seuil d'absorption de l'élément cible. Deux zones se trouvent de part et d'autre de ce seuil d'absorption qui s'appelle successivement pré-seuil et après-seuil. Ces deux zones sont importantes pour la normalisation des spectres comme on peut le voir par la suite lors du traitement des spectres. La partie du spectre qui commence du seuil d'absorption jusqu'à la fin du spectre est appelée (XAFS - X-ray Absorption Fine Structure) et est composée du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Généralement, la région XANES s'étend sur une plage variable d'énergies allant du seuil d'absorption jusqu'à 50-100 eV au-delà du seuil. Cette région permet de déterminer les propriétés électroniques locales ainsi que l'arrangement

structural sur la première sphère de coordination (autour de l'élément cible). Les maxima très pointus qui seront observés dans les spectres présentés dans ce manuscrit correspondent à la raie blanche qui est le reflet d'une forte densité d'états vides au-dessus du niveau de Fermi. L'EXAFS quant à lui s'étend au-delà du XANES et apporte des informations sur le nombre et la nature des atomes voisins ainsi que la distance qui les sépare de l'atome sondé.

Comme on peut le constater à partir de la **Figure II-14**, la partie EXAFS est dépourvue d'oscillations. Ceci est dû à la faible transmission des échantillons, ce qui est tout à fait logique étant donné qu'on travaille sur le plomb (atténuation par le plomb des rayonnements ionisants). Par conséquent, dans le reste du manuscrit, on discutera essentiellement de la partie XANES.

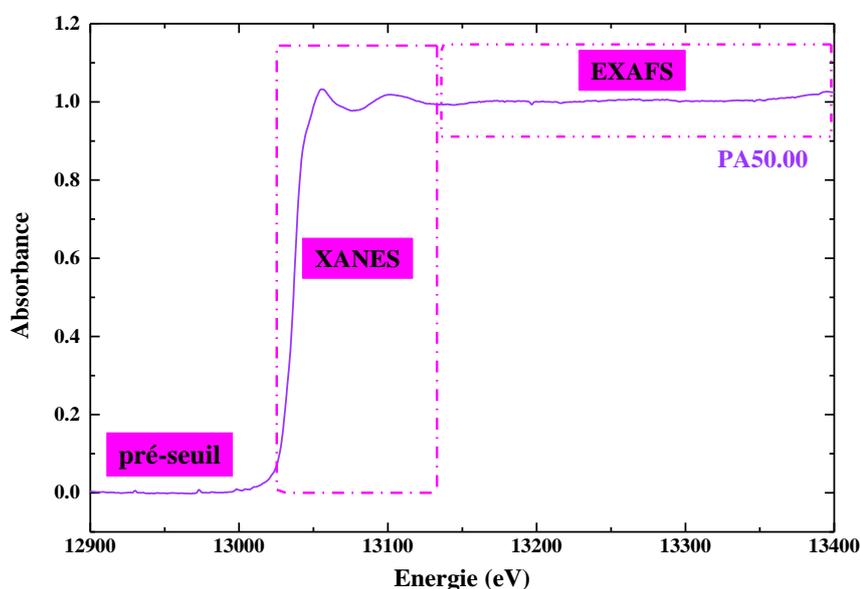


Figure II-14 : Spectre d'absorption des rayons X normalisé, acquis au seuil L_{III} du plomb (verre PA50.00) - Mise en évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l'EXAFS.

- **Acquisition des spectres XANES**

La réalisation d'expériences par absorption des rayons X nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense produite à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés sources synchrotrons. Les spectres XANES ont été collectés au seuil L_{III} du plomb (13035 eV) dans le synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière ODE (Optique Dispersive Exafs) qui est une ligne en mode dispersif en énergie. La technologie présente dans cette ligne se base sur l'utilisation d'un polychromateur courbé qui permet de réfléchir le faisceau

polychromatique incident et de le focaliser sur l'échantillon. Étant donné que le faisceau réfléchi présente au point de focalisation une gamme d'énergie donnée, l'ensemble du spectre XAFS peut alors être obtenu en une seule acquisition via un détecteur rapide Ultra DAC quantum detector (micro seconde). Cette méthode permet d'effectuer des acquisitions en un temps très court, ce qui est particulièrement intéressant dans l'étude des cinétiques de cristallisation pour suivre l'évolution de l'allure des spectres et ainsi visualiser les changements atomiques lors du processus de nucléation/croissance. La seule contrainte expérimentale présente dans cette ligne est la calibration des spectres (pixels-énergies) qui nécessite une attention particulière pour des analyses au plomb étant donné que les spectres ne présentent pas beaucoup d'oscillations. La ligne ODE a été utilisée dans ce mode dispersif avec un monocristal Si(111).

Dans la pratique, le spectre acquis en une seconde est généralement inexploitable à cause d'un rapport signal/bruit très faible. Ainsi, le temps d'acquisition et le nombre d'accumulations lors de l'acquisition d'un spectre ont été ajustés selon les besoins expérimentaux. La résolution spectrale obtenue sur cette ligne est de ~ 1 eV à 13 keV. Pour effectuer la calibration pixels-énergies, le spectre XANES d'une feuille de plomb métallique a été effectué à plusieurs reprises (deux fois par jour), pour vérifier et prendre en compte les éventuelles déviations de réglage de la ligne. D'autre part, même si la capacité à calculer les spectres XANES théoriques (afin de décrire l'arrangement structural autour de l'élément sondé) s'est considérablement améliorée, la comparaison des spectres XANES avec des standards servant de références, demeure la méthode la plus utilisée. Ainsi, des spectres de standards minéraux ont été acquis dans les mêmes conditions afin de comparer les spectres mesurés avec des données connues.

Les analyses ont été réalisées *in-situ* dans un four à fil chauffant (**Figure II-15**) conçu à l'IPGP (Neuville et al., 2014) suivant l'idée de Mysen et Frantz (1992). Ces analyses permettent de caractériser l'environnement du plomb dans le verre et son évolution avec la température, notamment en dessous et au-dessus de la T_g , lors du processus de nucléation et dans le liquide (Neuville et al., 2008).

Ce dispositif utilise la résistivité d'un fil métallique pour produire de la chaleur par effet Joule à partir d'un courant électrique. Le fil utilisé est un fil de platine iridié Pt-Ir10 de 1 mm de diamètre et d'environ 8 cm de longueur. La partie centrale du fil est aplatie et percée afin d'obtenir un trou de 0.5 mm de diamètre qui sera rempli par la poudre du verre lors des

analyses. Ces fils sont calibrés à partir de plusieurs sels fondus dont les points de fusion sont connus, et contrôlés à l'aide d'un pyromètre.

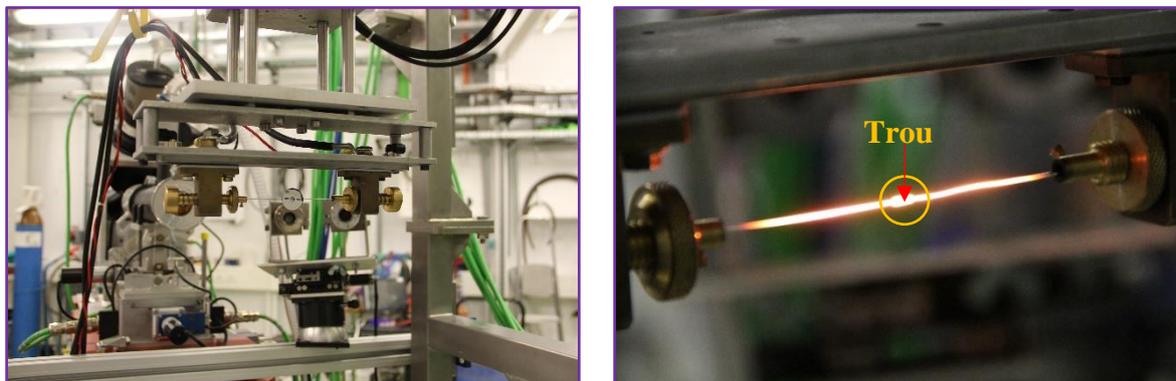


Figure II-15 : Gauche) Fil chauffant monté sur la ligne de lumière ODE. Droite) Le dispositif fonctionnant à haute température.

- **Traitement des spectres XANES**

Comme cela a été évoqué auparavant, les spectres XANES à la fin des analyses sont en pixels. Pour les convertir en énergies (eV), on applique un polynôme de calibration. En effet, on utilise une feuille de plomb qui a été préalablement mesurée sur une autre ligne de lumière donnant un spectre en énergie (dans ce cas, la ligne SAMBA) et qui sera analysée sur la ligne ODE. Ainsi, on se trouve avec la même feuille de plomb analysée en pixel et en énergie, il ne reste alors qu'à trouver le bon polynôme pour la calibration. L'étape de calibration est présentée dans **Figure II-16**.

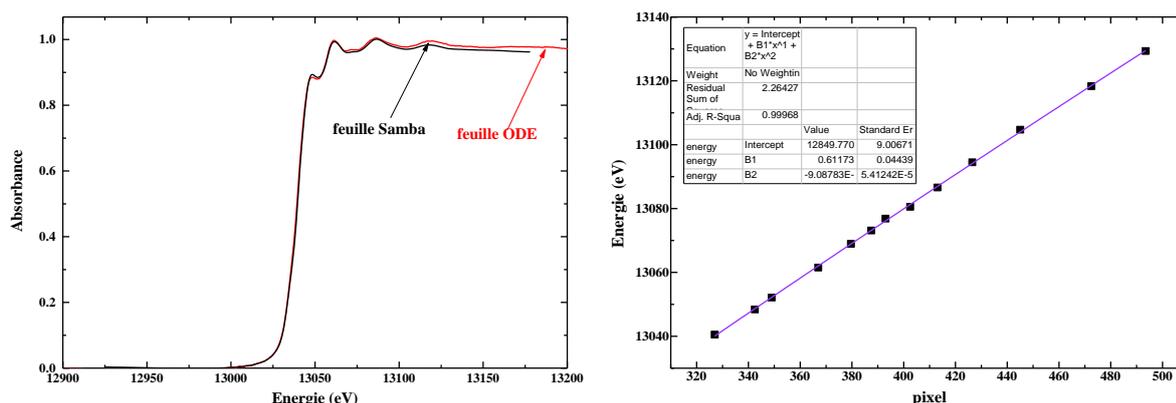


Figure II-16 : Calibration pixels-énergies d'une feuille de plomb.

Une fois le polynôme de calibration trouvé, on l'applique sur les autres spectres. Il faut s'assurer que le polynôme calculé donne des résultats satisfaisants pour toutes les feuilles

analysées lors de l'expérience. Sinon, il faut calibrer les spectres avec le polynôme issu de la feuille du plomb la plus proche en termes de date d'acquisition. Dans le cadre de cette étude, on a effectué des calibrations avec des polynômes d'ordre 2 : ($y = cte + b_1x + b_2x^2$, avec y valeur en énergie et x valeur en pixel). La méthode de calibration manuelle est présentée dans ce travail car, même si le script utilisé sur la ligne donne généralement des résultats satisfaisants, il peut y avoir des exceptions avec le plomb, étant donné le nombre limité d'oscillations.

Comme on peut le constater à partir de la **Figure II-16 (droite)**, le point minimal pour la feuille métallique du plomb en énergie est à 13040 eV. Ceci présente un décalage de 5 eV par rapport à la valeur exacte du seuil d'absorption (13035 eV). Ce décalage est soustrait lors du traitement avec le logiciel ATHENA (Ravel and Newville., 2005). Lors du traitement des spectres XANES, il faut personnaliser les paramètres de normalisation. A titre d'exemple, on présente dans la **Figure II-17**, les résultats que donne par défaut le logiciel ATHENA pour deux spectres calibrés de la composition PA50.00 avant et après normalisation. En comparant le spectre PA50.00 dans la **Figure II-17** (paramètres de normalisation par défaut) avec le même spectre dans la **Figure II-14** (paramètres de normalisation personnalisés), on met en garde le lecteur sur l'utilisation des paramètres du logiciel ATHENA par défaut. En effet, comme on peut le constater dans la **Figure II-17**, le pré-seuil (pre-edge) et l'après-seuil (post-edge) sont définis de façon arbitraire.

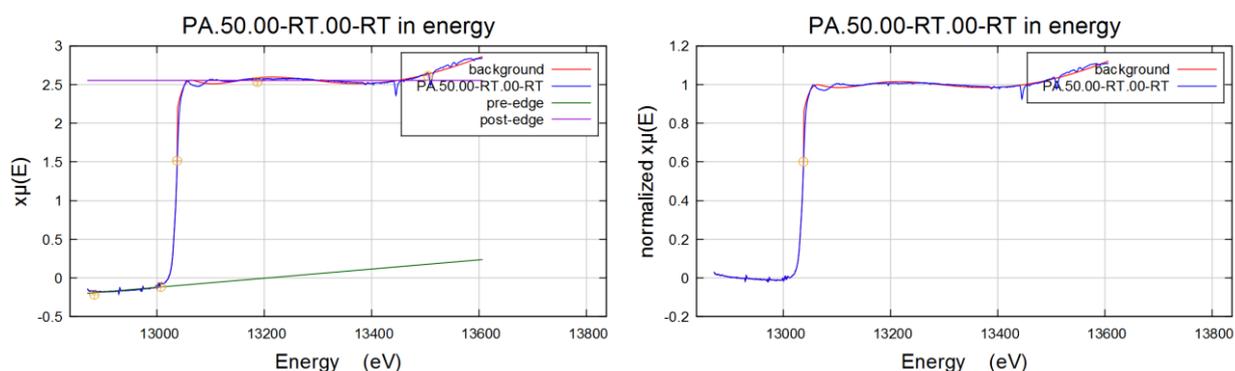


Figure II-17 : Spectre d'absorption (composition PA50.00) avant (gauche) et après (droite) normalisation par le logiciel ATHENA en utilisant les paramètres par défaut.

II.4.8 Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X est une méthode d'analyse physique universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (minéraux. métaux. céramiques...) mais également amorphes (liquides. polymères. verres).

- **Diffraction des Rayons X sur les vitrocéramiques**

L'intérêt majeur de cette technique est de pouvoir identifier des produits ayant cristallisé de façon homogène (présence d'une seule phase cristalline) ou hétérogène (présence de deux ou plusieurs phases cristallines). Le mode classique de diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et grâce à un détecteur, on enregistre l'intensité et la direction des rayons diffractés. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

Dans le cadre de ce travail, la DRX a été utilisée pour identifier les phases cristallines qui se sont formées suite aux tests de dévitrification. Les analyses ont été effectuées directement sur la surface des échantillons cylindriques ainsi que sur de la poudre issue du broyage d'un échantillon dévitrifié. Les diffractogrammes ont été enregistrés au LAMAV-Brásil avec un diffractomètre Ultima IV – Rigaku, pourvu d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde 1.54 Å. Le programme utilisé permet de balayer l'angle 2θ de 10 à 80° en 1h. L'identification des phases a été effectuée par le logiciel MATCH!

Références

- Chen. S., Zhao. B., Hayes. P. C., Jak. E., 2001. Experimental study of phase equilibria in the PbO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Metallurgical and materials transactions B*. 32(6). 997-1005.
- Fokin. V. M., Zanotto. E. D., Schmelzer. J. W., 2003. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 321(1). 52-65.
- Jak. E., Degterov. S., Hayes. P. C., Pelton. A. D., 1998. Thermodynamic optimisation of the systems CaO-Pb-O and PbO-CaO-SiO₂. *Canadian metallurgical quarterly*. 37(1). 41-47.
- KARNIS A., 2009 Traitement à haute pression et haute température de déchets de métaux lourds vers de nouveaux matériaux stables. Thèse soutenue à l'Université Paris-Est. Marne la Vallée. 326pp.
- Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., Seifert, F. A., 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist* 67, 686-695.
- Mysen, B.O., 1990. The role of aluminum in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ and K₂O-Al₂O₃-SiO₂. *American Mineralogist* 75, 120-134.
- Narayan. K. L., Kelton. K. F., 1997. First measurements of time-dependent nucleation as a function of composition in Na₂O-2CaO-3SiO₂ glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 220(2-3). 222-230.
- Neiman. T. S., Yinnon. H., Uhlmann. D. R., 1982. Crystallization kinetics of lead metasilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 48(2-3). 393-403.
- Neuvillle D.R., 1992. Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus. Thèse de l'Université Paris VII. 350pp.
- Neuvillle, D. R., Cormier, L., Ligny, D. D., Roux, J., Flank, A. M., Lagarde, P., 2008. Environments around Al, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist*, 93(1), 228-234.
- Neuvillle, D. R., Cormier, L., Caurant, D., Montagne, L., 2013. Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications. EDP Sciences. 12. 283-309.
- Neuvillle. D. R., de Ligny. D., Henderson. G. S., 2014. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 78(1). 509-541.
- Neuvillle, D. R., Hennet, L., Florian, P., de Ligny, D., 2014. In situ high-temperature experiments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 779-800.
- Mysen. B. O., Frantz. J. D., 1992. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O-SiO₂. K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chem. Geol.*, 96. 321-332.

- Ravel. B., Newville. M., 2005. ATHENA. ARTEMIS. HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12. 537–541.
- Romero. M., Rawlings. R. D., Rincón. J. M., 2000. Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration. *Journal of Non-crystalline solids*. 271(1). 106-118.
- Seifert, F. A., Mysen, B. O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAl}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *American Mineralogist* 67(7-8), 696-717.

III. Etude des verres de silicate de plomb

III.1 Introduction

Comme il a été évoqué auparavant, entre les auteurs qui lui confèrent un rôle d'élément intermédiaire (modificateur-formateur) et ceux qui le considèrent comme seulement modificateur, le rôle du plomb dans les verres silicatés demeure en discussion.

Dans ce chapitre, on va présenter les différentes études menées sur les verres issus du système binaire PbO-SiO₂ et qui ont été annoncées dans le chapitre précédent (**Tableau II-1**). L'ensemble des résultats obtenus, leurs interprétations ainsi que la discussion sur le rôle du plomb dans ces verres a fait l'objet d'une publication dans la revue *Chemical Geology* (présentée plus loin dans ce chapitre). Cette publication va être la majeure partie de ce chapitre. Cependant, on présentera d'autres figures des spectres Raman et de la déconvolution de l'enveloppe Raman à très basse fréquence (50-180 cm⁻¹) afin de mieux élucider les différents changements survenus. Les analyses ATD sur les verres binaires comme pour les ternaires seront présentées et comparées aux données de la littérature dans le **chapitre VI** traitant des vitrocéramiques.

De plus, des résultats de spectroscopie XANES effectuée lors du stage de master 2 d'Alexis BRECHBUHL sur la ligne DUBBLE-BM26A à l'ESRF et des analyses sur ODE effectuées au début de cette thèse seront présentées. Ces données sont présentées à titre indicatif et comparatif, et vu que les données d'Alexis ne concernent que le XANES, ces compositions n'ont pas été introduites dans le **chapitre II**.

III.2 Structure et propriétés de verres silicates et silicates fondus à base de plomb dans le système binaire PbO-SiO₂.

Ben Kacem, I., Gautron, L., Coillot, D., Neuville, D. R. (2017). Structure and properties of lead silicate glasses and melts. Chemical Geology, 461, 104-114.

Résumé :

Les mesures de viscosité, de densité et de température de transition vitreuse ont été effectuées sur le système simple PbO-SiO₂ avec une teneur croissante en PbO de 5 à 70 mol%. Les résultats de ces analyses ont été complétés par des études spectroscopiques (spectroscopies Raman & d'absorption des rayons X) afin de lier les propriétés macroscopiques aux informations structurales dans un ordre à courte- et moyenne-distance. Une forte diminution de la viscosité est observée avec l'incorporation de 5 mol% de PbO et qui se poursuit avec l'augmentation de cette teneur. Cet effet est confirmé par la diminution continue de la température de transition vitreuse avec une teneur croissante en PbO. Sur la base de nos interprétations des spectres Raman, qui montrent des similitudes avec les verres alcalins ou alcalino-terreux de silices, ces effets semblent provenir de la dépolymérisation du réseau silicaté. Par conséquent, le plomb agit comme un modificateur de réseau même à faible teneur. Bien qu'il puisse former des tétraèdres de PbO₄ quand il est présent en haute teneur, on ne peut pas affirmer que le plomb joue le rôle d'un formateur de réseau à forte teneur.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Structure and properties of lead silicate glasses and melts

Ilyes Ben Kacem^{a,b,*}, Laurent Gautron^a, Daniel Coillot^c, Daniel R. Neuville^{b,*}

^a Laboratoire Géomatériaux et Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 5 Bd Descartes 77454 Champs-sur-Marne, Marne-la-Vallée Cedex 02, France

^b Géomatériaux, CNRS-UMR7154, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, F-75005 Paris, France

^c Manufacture Baccarat, Baccarat 54120, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Lead silicate
Raman spectroscopy
Viscosity
Glasses
Structure of glasses and melts

ABSTRACT

Viscosity, density and glass transition temperature measurements were performed on the simple PbO-SiO₂ system with increasing PbO content from 5 to 70 mol%. The results of these analyses have been complemented by spectroscopic studies (Raman & X-ray Absorption Spectroscopy) in order to link macroscopic properties to structural information at short- and middle-range order. A strong decrease of the viscosity is observed even with the incorporation of 5 mol% PbO, and this decrease goes on with the increase of PbO content. This effect is confirmed by the continuous decrease of the glass transition temperature with increasing PbO content. Based on our interpretations of Raman spectra, which show similarities to alkali or earth-alkaline-silicate glasses, these effects appear to arise from depolymerization of the silica network. Consequently, lead acts as a network modifier even at low content. Although, it could form PbO₄ tetrahedra when it is present in large quantities, it cannot be asserted that lead acts as a network former at high lead content.

1. Introduction

Flint glass (old nomination of lead crystal) is very well known and used for a very long time in particular for optical application, because they display a high refractive index and low Abbe number (high dispersion). These high refractive index glasses are also highly sought-after because they can imitate precious stones and objects of great value. This kind of glasses corresponds to the work made by the very well-known factories of the “art de la table” such as Baccarat, St Louis, Daum or Lalique. Lead metal is a heavy element also used for radioprotection against high energy radiations, and its radioprotection quality works also when lead is incorporated in glass. Then, lead-bearing transparent materials can be manufactured to protect workers from radiation in nuclear sites, and also to monitor radioactive materials. Moreover, lead (Pb) is a very common metal used in many supplies and objects, and domestic wastes may contain lead in large quantities (Karnis and Gautron, 2009) then requiring to take lead into account for waste management. Lead is also an element of major interest in many systems in Earth Science since it is an important marker used to date geological processes through its isotopes (radiogenic ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb, non-radiogenic ²⁰⁴Pb). In fact, by using isochron dating, it was found that the most accurate age of the earth is obtained by demonstrating that the earth's uranium-lead system belongs to the array of meteoritic uranium-lead systems (see Patterson, 1956). The partitioning of these isotopes inside the magmas

and silicate melts observed at the Earth surface gives key constrains on geochemical and geophysical processes occurring in the deep Earth.

Lead silicate glasses are interesting because lead is the only element for which it is possible to make glass with a very large range of SiO₂ content from 100% down to < 30% of silica (Jak et al., 1997). These glasses have already been investigated by several research groups from a thermodynamic point of view (Bockris and Mellors, 1956; Nesbitt and Fleet, 1981; Hess, 1975; and Gupta, 1995) or by a spectroscopic approach (Furukawa et al., 1978; Worrell and Henshall, 1978; Smets and Lommen, 1982; Wang and Zhang, 1996; Ohno et al., 1991 and Feller et al., 2010; Lee and Kim, 2015). Despite these studies, the role of Pb is still debated. Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Smets and Lommen (1982) showed that there is a decrease of the fraction of Bridging Oxygen (BO: one oxygen binding two silicon atoms) with the increase of PbO content. The BO fraction goes from 0.66 to 0.19 for 30 to 70 mol% PbO incorporated respectively. Based on these results and comparing to alkali-silicate systems, there is no complete depolymerization of the silicate network near the orthosilicate composition (presence of BO). These authors suggest that Pb keeps its role of network modifier and that the silicate network is preserved. By using the same technique (XPS), Wang and Zhang (1996) observed that the BO binding energy decreases slowly down to a PbO content of 40 mol%, and then, it decreases abruptly and keeps on decreasing with the increase of the PbO content. However, the binding energy of the Non-Bridging Oxygens (NBO: one oxygen linked to a network former (Si, Ge,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ilyes.benkacem@u-pem.fr (I. Ben Kacem), neuville@ipgp.fr (D.R. Neuville).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.030>

Received 1 March 2016; Received in revised form 23 January 2017; Accepted 27 March 2017
0009-2541/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

...) and a network modifier (Na, Ca,...) displayed the same trend (then abrupt decrease) as BO down to 40 mol% PbO, then, it remains constant while the PbO content increases. The authors attribute this behavior to another type of NBO which are linked to two Pb in the form of Pb–O–Pb. Based upon these assumptions, they propose that the lead silicate glass network is built with PbO₄ pyramids when the PbO content is higher than 40 mol%: in this scenario, Pb acts as network former. The ability of Pb atoms to form covalent PbO₄ pyramids has already been discussed by different works (Morikawa et al. (1982) from X-ray diffraction analysis; Furukawa et al. (1978), Worrell and Henshall (1978) and Ohno et al. (1991) from Raman spectroscopy investigations) and more details are given in the discussion section. In order to remove all ambiguities, we propose a new name for this type of oxygen: these NBO linked to two Pb, will be called POP oxygens. This POP oxygen is different from the so-called “free oxygen” which is cited in previous works (Bockris and Mellors, 1956; Nesbitt and Fleet, 1981 and Hess, 1975). These free oxygens correspond to oxygen atoms (O²⁻) solely bonded to Pb atoms to form Pb–O and whose proportions increase above the orthosilicate composition (then > 65 mol% PbO). Moreover, to explain the thermodynamic phenomena occurring in the PbO–SiO₂ system, Bockris and Mellors (1956), Nesbitt and Fleet (1981) and Hess (1975) used theoretical models based on the equation (O⁰ + O²⁻ = 2 O⁻) to explain the depolymerization of the SiO₂ network. In the present work, we want to merge these two approaches on the same glass composition to bring complementary information between macroscopic properties and nano-structural changes investigated by Raman spectroscopy.

In the different works on lead silicate glass referenced in this study, the glass synthesis were performed from reagent grades PbO and SiO₂ or Pb₃O₄ and SiO₂ (as indicated by Furukawa et al., 1978). The different mixtures were melted in platinum crucibles except to Wang and Zhang (1996) who used silica crucibles. Most of these studies were limited to a range of compositions between 30 and 70 mol% SiO₂, according to the PbO–SiO₂ phase diagram drawn by Geller et al. (1934). Geller et al. (1934) took their investigations for compositions up to 66 mol% SiO₂. Jak et al. (1997) proposed an optimized phase diagram with compositions up to pure silica. Based on a thermodynamic optimization of the experimental liquidus and activity data, Jak et al. (1997) predict the existence of a miscibility gap for the SiO₂-rich compositions, but this gap has not been experimentally confirmed. Thus, it is agreed that the lower silica content limit depends on the quenching rate in order to avoid crystallization and the upper silica content limit is determined by the phase separation (Bansal and Doremus, 1986; Hess, 1975). At a laboratory scale, we do agree with the lower limit, however we don't agree with the upper limit since we could synthesize lead-bearing glasses with up to 90 to 95 mol% SiO₂. Through various works and by using different spectroscopic techniques, Furukawa et al. (1978), Wang and Zhang (1996), Fayon et al. (1998) highlighted the following results: i) at high SiO₂ content (low lead concentration, PbO < 40 mol%), the glass structure is close to the structure of alkali-silicate glasses and lead acts as a network modifier then implying that the glass network even depolymerized is still built with SiO₄ tetrahedra; ii) at low SiO₂ content (high lead concentration, PbO > 60 mol%), lead acts as a network former with PbO_n (n = 3,4) polymeric chains. Note that whether it is network former or modifier, the redox state of Pb remains (+2) (Fayon et al., 1998). In order to determine the role of lead as network modifier and/or former, the effects of increasing PbO content on PbO–SiO₂ glasses have been investigated through viscosity measurements, glass transition temperatures determination and Raman spectroscopy. All the results were compared to pure SiO₂ glass as a reference to explain the observed evolution.

2. Experimental method

2.1. Starting materials

In order to overcome the problem of the PbO volatilization, the glass synthesis were performed in two steps: i) first, a large batch of approximately 1.2 kg of PbSiO₃ has been synthesized by melting mixtures of Pb₃O₄ and SiO₂ powders in a platinum-rhodium crucible according to a standard process in the Baccarat factory: a slow rise of temperature from room temperature to 900 °C (140 °C above the melting point (Jak et al., 1997) during 9 h (100 °C/h) followed by a 9 h plateau, then the liquid is poured in a metallic mold. After that, the glass is ground for 1 h under ethanol in an agate mortar; ii) secondly, different glasses have been prepared by mixing the initial Baccarat PbSiO₃ glass with SiO₂ or PbO powders. The different compositions of this binary system are named PAX.00 where X corresponds to the SiO₂ content in mol%, then the PbO content in mol% is 100-X. Prior to mixing, both SiO₂ and PbSiO₃ powders are dried at different temperatures (1000 °C and 200 °C respectively) before weighting in the right proportions in order to obtain the expected compositions. All compositions were made with 100 g of powders, which is grinded and melted again 3 times to ensure a good homogeneity. All melting operations were made in covered platinum crucible and heated at different temperatures from 1000 °C to 1650 °C as a function of silica content. The crucible was weighed before and after fusion and there was no significant mass loss. All samples were quenched by partially immersing the crucibles in pure water, excepted for the glass PA95.00, which was obtained using aerodynamic levitation technique (Neuville et al., 2014) and by melting 15 mg of small pieces of PA95.00 crystals already-heated at 1650 °C. The heating procedure was repeated until no crystallization could be detected by optical microscope and Raman spectroscopy.

To check the homogeneity of the glasses, a mean of 10 density measurements (different pieces of the same sample) were made with Archimedeian method using toluene as immersion liquid (Table 1). Chemical compositions have been measured by using Cameca SX100 electron microprobe at the Camparis platform (University Pierre et Marie Curie, Paris) (Table 1) with the following operating conditions: 10 nA probe current, 15 kV accelerating voltage and 10 s of counting. Chemical compositions correspond to the mean of 10–20 individual measurements.

2.2. Viscosity measurements

Viscosity measurements were made with the creep apparatus described by Neuville and Richet (1991) and Neuville (2006). This creep apparatus allows viscosity measurements from 10⁸ to 10¹⁵ Pa·s in a temperature range between 573 K and 1173 K. The measurements were carried out on glass cylinders (3 to 9 mm in diameter and 6 to 13 mm long), obtained by coring the annealed glass. The cylinders were polished in order to obtain two parallel faces and placed between two

Table 1
Chemical compositions and density of lead-silicate glasses (Uncertainties are given in parentheses).

	wt% SiO ₂	wt% PbO	d (10 ³ kg·m ⁻³)
PA95.00	85.04 (67)	12.07 (45)	2.420 (1)
PA90.00	68.30 (20)	29.09 (39)	2.810 (4)
PA80.00	50.66 (82)	48.19 (85)	3.470 (3)
PA70.00	38.76 (33)	61.13 (70)	4.241 (8)
PA60.00	28.34 (14)	72.04 (52)	5.130 (1)
PA50.00	20.49 (10)	80.41 (60)	5.974 (8)
PA40.00	15.33 (12)	84.65 (51)	6.630 (3)
PA33.00	10.69 (12)	87.72 (1.15)	7.089 (7)
PA30.00	9.22 (24)	88.72 (0.29)	7.301 (6)

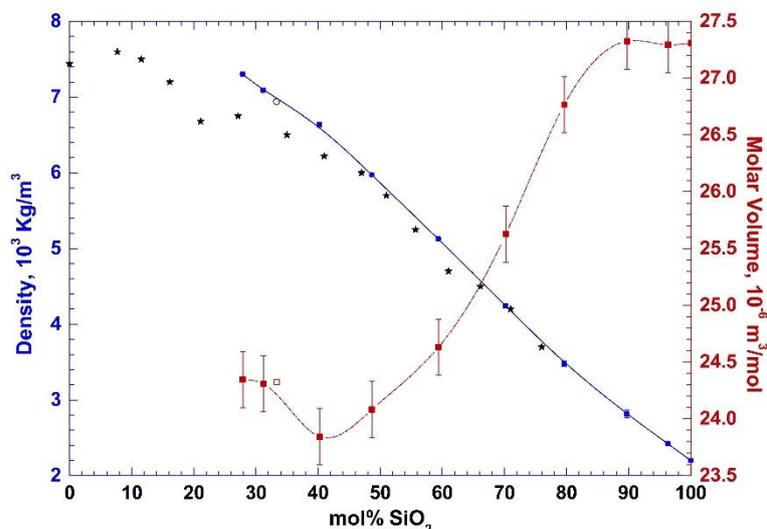


Fig. 1. Variation of the density and molar volume as a function of mol% SiO₂, open symbol and star correspond, respectively, to the results from Nesbitt and Fleet (1981) and Bockris and Mellors (1956).

pistons. With the aim to have a homogenous temperature along the sample, two Pt₉₀Rh₁₀ thermocouples are placed at the top and the bottom giving a temperature difference lower than 0.2 K. In our measurements, we have changed the applied stress from 4 MPa up to 800 MPa in order to confirm the Newtonian behavior of deformation (Neuville, 2006). A mean of eight different stresses were used at each temperature, four stresses in loading and four other in unloading. For each temperature and by changing the stress, 20 to 40 measurements were obtained and each point on a viscosity curve corresponds to the mean of them. After the experiments, a typical regular cylinder shape for all the samples was observed. By consequence, it can be confirmed that both temperature and deformation were homogenous.

2.3. Glass transition temperatures

The glass transition temperature, T_g , can be determined from the Tamman-Vogel-Fulcher (TVF) equation of viscosity (using $T_{gvis} = T_{12}$ isokom ($\eta = 12 \log \text{Pa}\cdot\text{s}$)), and were also measured by a 96 LINE TGA-DTA/DSC (SETARAM) with a constant heating rate (5 K/min). The results are listed in Table 3 as T_{gvis} and T_{gDSC} respectively.

2.4. Raman spectroscopy

Non-polarized Raman spectra were recorded by using a T64000 Jobin-Yvon Raman spectrometer equipped with a confocal system, a 1024 charge-couple detector cooled by liquid nitrogen and an Olympus microscope. The optimal spatial resolution allowed by the confocal system is 1–2 μm^2 with a $\times 100$ Olympus objective, and the spectral resolution is 0.7 cm^{-1} . The excitation source operating at 100 mW on the sample, was the 488 nm line of a coherent 70-C5 Ar⁺ laser. Raman spectra were acquired between 20 and 1400 cm^{-1} with integration time of 300 s.

The treatment of the spectra was made on the base of the change occurring on the SiO₂ spectrum when we introduce PbO. The baseline was subtracted following previous works (Furukawa et al., 1978; Worrell and Henshall, 1978; Neuville et al., 2014). The Raman spectra were normalized to the area in order to compare the evolution of the spectra (only one normalization was undertaken even for deconvolutions). In order to study the structure of glasses, the deconvolutions were focused on the area located around 1000 cm^{-1} , which is characteristic of SiO₂ stretching vibration (Furukawa et al., 1981;

McMillan, 1984; Mysen and Frantz, 1994; Frantz and Mysen, 1995; Neuville and Mysen, 1996; Neuville, 2006). Using the method of minimization of least squares (Seifert et al., 1982; Mysen et al., 1982; Mysen, 1990) and the randomness of the residuals, the spectra were deconvoluted by adding Gaussian bands so that their sum models the real envelope. As mentioned above, the deconvolutions were implemented based on the fitted curve of SiO₂ by 3 bands (Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996). The others bands were added as a function of the evolution of the envelope. During curve-fitting, all bands parameters (frequency, half-width and intensity) are independent and unconstrained.

2.5. X-ray absorption near edge structure, XANES, spectra at the Pb L₃-edge

The XANES spectra have been collected at the Pb L₃-edge, 13,035 eV, at ODE (Dispersive Optics EXAFS) beamline (SOLEIL, France). ODE is an energy dispersive beamline with a bent Si (111) polychromator crystal at the focal point of which the sample is placed. The beam size was 30 \times 30 μm (Full Width at Half Maximum, FWHM). Due to the fixed energy–position correlation in the diffracted energy band, a complete absorption spectrum was obtained from measurements of the intensity distribution on a position-sensitive detector. The Si (111) bend polychromator provides an energy resolution of ~ 1 eV at 13 keV. After calibration (by converting pixel position to energy), the background was removed and the signal normalized at the Pb L₃-edge using the Athena software (Ravel and Newville, 2005).

3. Results

3.1. Density and molar volume

Varshneya (1994), considered a glass as a solution. As volume is the fundamental property whose variations can shed light on structural changes, it is more useful to check the evolution of the glass structure in terms of molar volume rather than density. Then, the density and molar volume are plotted in Fig. 1. It can be seen that the value of density increases from 2.20·10³ Kg·m⁻³ for silica glass up to 7.301·10³ Kg·m⁻³ for PA30.00. The density is in good agreement with previous calculated and experimental data of Nesbitt and Fleet (1981) and Bockris and Mellors (1956) respectively. Furthermore in Fig. 1, the evolution of the molar volume can be described in three parts: at high SiO₂ content

Table 2

Viscosity measures performed on PA.X.Y glasses. The viscosities are in log Pas and T in K. error on measures is equal to 0.02 log Pas.

PA90.00		PA80.00		PA70.00		PA60.00		PA50.00		PA40.00		PA30.00	
T	log η												
920.6	12.41	840.8	12.49	760.9	13.09	716.4	12.55	664.5	12.63	628.5	12.47	598.7	12.66
931.2	12.12	859.2	11.77	770.8	12.62	726.1	11.96	671.8	12.01	631.7	12.25	602.6	12.15
952.1	11.58	867.6	11.46	774.2	12.44	735.2	11.38	680.9	11.36	638.4	11.65	605.6	11.80
961.5	11.34	877.7	11.14	781.6	12.04	743.4	10.91	698.2	10.17	640.0	11.48	613.9	10.97
972.4	11.09	888.6	10.83	790.2	11.58	753.6	10.39	707.0	9.58	651.9	10.54	621.2	10.18
983.1	10.86	899.2	10.57	802.3	11.11	758.2	10.17	716.3	8.96	657.2	10.10	624.7	9.77
992.9	10.66	905.7	10.37	805.3	11.01	771.9	9.62	726.8	8.42	661.7	9.67	631.0	9.26
1005.4	10.46	912.4	10.15	814.2	10.60	780.6	9.21			667.1	9.24	640.3	8.49
1015.0	10.30	924.6	9.86	820.6	10.34	789.4	8.95			672.0	8.89		
1025.5	10.11	937.3	9.61	823.5	10.26								
1036.1	9.91	947.4	9.36	834.3	9.83								
1056.1	9.53	959.8	9.08	843.8	9.50								
1068.8	9.37												
1087.2	9.07												

(90–100 mol%) the molar volume is nearly constant at about $27.30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; from 90 to 40 mol% SiO_2 , there is a significant decrease from 27.30 to $23.84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (about 13% decrease); and below 40 mol% SiO_2 a slight increase from 23.84 to $24.34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ is observed. The fall of molar volume around 40 mol% SiO_2 , is in agreement with previous data from Bockris and Mellors (1956), even though our measurements were made at room temperature, while Bockris and Mellors (1956) made their measurements at 1000°C .

3.2. Viscosity measurements

The values of all viscosity measurements carried out near the glass transition temperature are reported in Table 2 and plotted in Fig. 2 as a function of reciprocal temperature ($10^4/T$, in K^{-1}). Each temperature in the η versus $10^4/T$ plot, was applied with different stresses in order to verify that each composition well follows a Newtonian behavior. This feature proves that no crystallization is occurring during viscosity measurements, which is confirmed and checked by density measurements before and after each viscosity measurement. In Fig. 2, we observe a strong difference between the most viscous composition (PA90.00) and the less viscous one (PA30.00), higher than 400 K at constant viscosity. This 400 K difference corresponds to the difference between two isokom temperatures (temperatures determined at constant viscosity). Thus, T12 isokom is the temperature when the viscosity is equal to 12 log Pas. A very different Arrhenian behavior is also

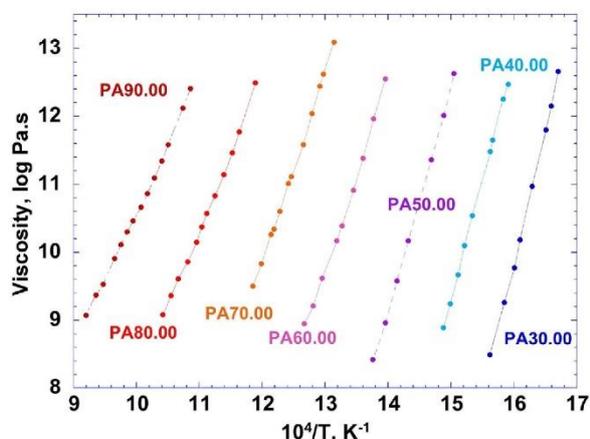


Fig. 2. Viscosity measurements (in log Pas) of PA.X.Y samples as a function of the reciprocal temperature.

visible as a function of silica content, where the non-Arrhenian behavior appears more and more pronounced with decreasing SiO_2 content. This non-Arrhenian behavior was based on the full viscosity curve of SiO_2 glass from Urbain et al. (1982) (low viscosities, in the melt; high viscosities, on glass). All viscosity curves were fitted with a TVF equation, $\log \eta = A + B/(T - T_1)$, in order to calculate the glass transition temperature (by considering $T_{gvis} = T12$). A, B and T_1 are adjustable parameters and are given in Table 3, together with the glass transition temperatures obtained from viscosity and Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements. Both (T_{gvis} and T_{gDSC}) are plotted in Fig. 3 as a function of SiO_2 . In the latest, we observe the huge effect of increasing PbO content on lowering T_g . This effect is also visible on the glass transition temperature (Fig. 3 insert). Since it was not possible to produce a piece of PA95.00 large enough for viscosity measurements, its T_g is determined only by DSC. We observe a very good agreement between the two techniques and we can show a full set of T_g variation between pure SiO_2 and very depolymerized glass, PA30.00.

3.3. Raman spectroscopy

Normalized Raman spectra between 200 and 1300 cm^{-1} are plotted in Fig. 4 as a function of composition. We observe that the Raman spectra display a strong change as a function of silica content. Three distinct parts are clearly visible in these Raman spectra: a low frequency part between 200 and 650 cm^{-1} , an intermediate part between 650 and 850 cm^{-1} and a high frequency envelope (850 to 1300 cm^{-1}) characteristic of Si–O–Si stretching vibrations (Brawer and White (1977), Mysen et al. (1982), Seifert et al. (1982), McMillan (1984) and Neuville et al. (2014)).

Moreover, Raman spectra are made at very low frequency (20 – 200 cm^{-1} , Fig. 5), around the boson peak area. In the case of lead silicate glasses, the boson peak (at 70 cm^{-1}) of SiO_2 glass disappears when adding 5 mol% of PbO and a peak appears at 141 cm^{-1} with a shoulder at 100 cm^{-1} in the glass PA95.00. These two peaks appear directly with the incorporation of 5 mol% PbO and they increase in intensity with increasing PbO content until PA50.00. From 50 mol% PbO incorporated in the silicate network, the intensity of the peak at 141 cm^{-1} increases continuously whereas the shoulder at 100 cm^{-1} remains constant.

The low frequency part, 200 – 650 cm^{-1} : in the pure SiO_2 glass, we observe a strong band at 490 cm^{-1} shouldered by another band at 450 cm^{-1} and a third band at 600 cm^{-1} . These bands are characteristic of vitreous silica and have already been reported in different works (Bell and Dean, 1972; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Le Losq et al., 2014). These 3 bands are usually assigned to the vibration of

Table 3
TVF parameters of the viscosity calculated with TVF equation, T_{gDSC} determined with DSC with a heating rate of 5 K/min. Data in log Pa·s and K.

	PA95.00	PA90.00	PA80.00	PA70.00	PA60.00	PA50.00	PA40.00	PA33.00	PA30.00
A		0.85	0.93	-7.61	-0.21	-14.199	-25.41		-16.41
B		4801.6	3329	8129.3	2337	8939.6	15,651		7174
T_1		504.6	552.2	368.3	533.5	331	215.9		351.6
T_{gvis}		935.2	853.0	782.7	724.8	672.2	634.1		604.0
T_{gDSC}	1305.8	961.9	854.5	800.1	748.1	700.4	657.1	635.1	624.5

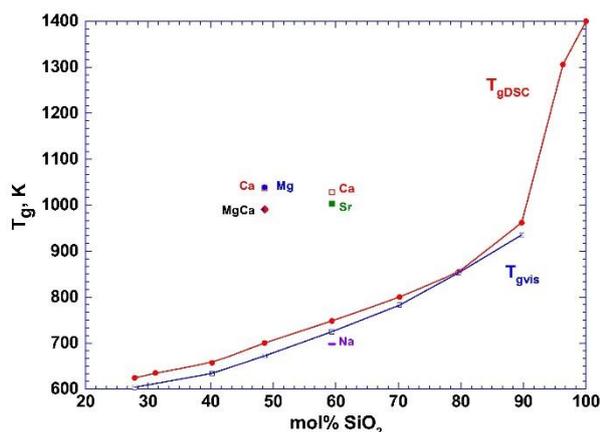


Fig. 3. Evolution of glass transition temperature as a function of mol% SiO₂ calculated from the TVF equation of viscosity measurements and determined by DSC. Values for Ca and Mg silicate glasses with 50 mol% of silica are from Neuville and Richet (1991); for Na, Ca and Sr silicate glasses with 60 SiO₂ mol%, the results are from Neuville (2005, 2006).

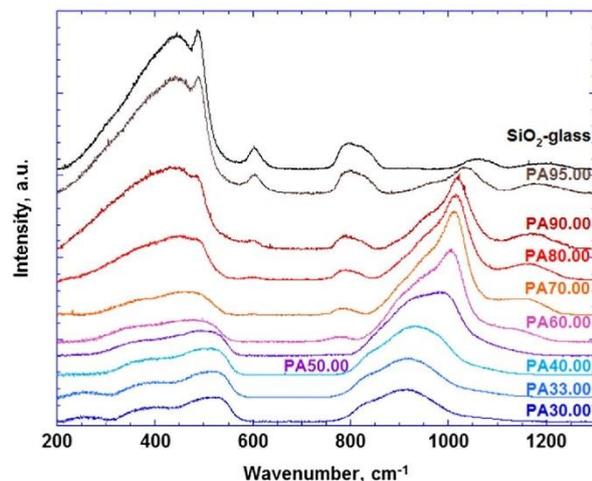


Fig. 4. Unpolarized Raman spectra for lead-silicate glasses normalized in area.

the Bridging Oxygen (BO) associated with higher-membered rings of tetrahedra in the three-dimensional silicate networks (Sharma et al., 1981, 1985; Galeener, 1982a, 1982b; Neuville et al. (2014) for review). Thus, these bands at 600 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ and 450 cm⁻¹ correspond to three-, four-, and 5 and 6 membered rings of tetrahedra and are respectively called D2, D1 and R-band (Neuville et al., 2014). This difference between these bands comes from a typical T–O–T bond angles for each band according to the central force model of Sen and Thorpe (1977). In the present study, a rapid decrease of these 3 bands is observed with increasing PbO content until PA80.00 where a very large band then appears at 500 cm⁻¹. Matson et al. (1983) have shown that

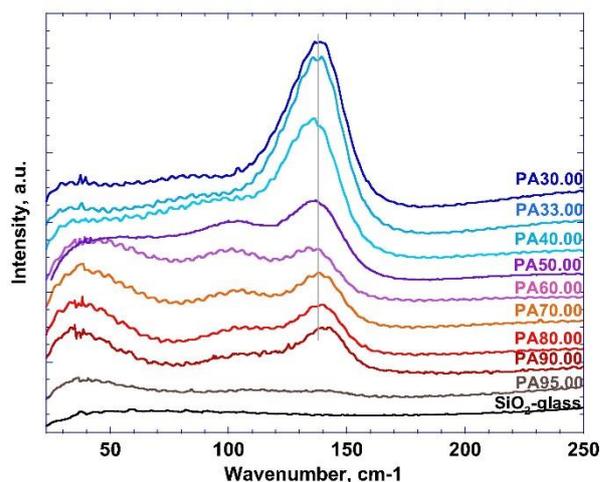


Fig. 5. Very low frequency part of the Raman spectra of lead-silicate glasses.

the incorporation of alkali element (Li, Na, Cs, K and Rb) between 5 and 30 mol% in silica glass, produces similar changes as those observed in lead silicate glasses in the present work. However, in this work, we observe a homogenous decrease of these three bands (bands decreasing at the same time) while it is heterogeneous in the study of Matson et al. (1983).

Intermediate frequency region, 650–850 cm⁻¹: in this region, we only observe an asymmetric broad envelope at 800 cm⁻¹ which continuously decreases and shifts to lower frequencies with increasing PbO content until 50 mol% PbO (Table 4), then, it disappears. This envelope specific to the network of SiO₂ glass is attributed to the Si–O bond stretching involving oxygen motions in the Si–O–Si plane to which the oxygen atom moves perpendicularly (McMillan et al., 1994).

High frequency region, 850–1300 cm⁻¹: in this region, the spectra of lead silicate glasses display similar changes as those observed in the low frequency region, with a peak broadening and a shift to lower frequencies with increasing lead content (Fig. 4). For pure SiO₂, there are two broad peaks, one near 1050 cm⁻¹ and an even less pronounced peak centered near 1200 cm⁻¹. These two peaks are also visible in the PA95.00 Raman spectrum, but with less resolution than in the spectrum of pure SiO₂ (see Figs. 4 and 6). For the glasses with > 5 mol% of PbO, the high frequency region consists of an asymmetric band at 1000 cm⁻¹ with a shoulder near 950 cm⁻¹. The 1000 cm⁻¹ band eventually disappears with further increase of lead content, whereas the 950 cm⁻¹ peak grows rapidly. In addition, we observe that the peak intensity at 1000 cm⁻¹ is increasing from PA90.00 to PA80.00 where it remains constant until PA50.00, while the peak intensity at 1200 cm⁻¹ continues to decrease until it disappears at PA60.00. With regard to the shoulder at 950 cm⁻¹, it continues to increase in intensity and width. For the three spectra at high lead content, there is an envelope composed of a broad peak at 930 cm⁻¹ and a shoulder at 840 cm⁻¹. All of these observations in the high frequency region were the starting point of the Raman spectra deconvolution.

The Raman spectra deconvolutions: it is well known that the peak

Table 4

Frequencies of peaks obtained by differentiation of Raman spectra and Raman bands obtained from the deconvolution fits (data in cm^{-1}).

	SiO ₂	PA95.00	PA90.00	PA80.00	PA70.00	PA60.00	PA50.00	PA40.00	PA33.00	PA30.00
ν_{140}		141	141	140	138	138	138	137	139	141
ν_{490}	489	489	484	482						
ν_{600}	603	603	599	597						
ν_{800}	798	795	793	788	785	781	772			
S_{840}								843	832	830
S_{950}		959	953	950	947	942	940	935	921	919
ν_{1000}		1033	1016	1013	1009	1002	992			
ν_{1060}	1061									
ν_{1200}	1205	1180	1175	1166	1150	1141				
$V Q^{4,I}$	1215	1216	1203							
$V Q^{4,II}$	1165	1164	1164	1164	1158	1142	1131			
$V T_{2s}$	1061	1056	1059	1062	1061	1062	1057	1063	1059	1059
$V Q^3$		1029	1019	1017	1015	1011	1004	990		
$V Q^2$		972	966	963	964	965	960	960	960	960
$V Q^1$			910	906	901	892	890	893	897	897
$V Q^0$							844	835	829	827
$F Q^{4,I}$	78	66	67							
$F Q^{4,II}$	67	68	102	95	91	89	88			
$F T_{2s}$	65	66	60	83	98	88	93	98	103	103
$F Q^3$		52	51	55	51	48	51	36		
$F Q^2$		76	67	68	77	98	103	104	95	94
$F Q^1$			55	66	72	80	86	97	101	102
$F Q^0$							44	50	56	59
$A Q^{4,I}$	0.007	0.010	0.004							
$A Q^{4,II}$	0.004	0.014	0.057	0.056	0.050	0.034	0.011			
$A T_{2s}$	0.013	0.021	0.032	0.038	0.059	0.051	0.043	0.019	0.015	0.012
$A Q^3$		0.024	0.119	0.144	0.133	0.079	0.039	0.003		
$A Q^2$		0.022	0.090	0.109	0.150	0.216	0.200	0.130	0.058	0.040
$A Q^1$			0.017	0.038	0.059	0.072	0.083	0.098	0.098	0.091
$A Q^0$							0.008	0.016	0.019	0.019

ν & s: peak and shoulder's frequency. V, F, A correspond respectively to the frequency, the full width at half maximum and area.

areas do not give the Q species concentrations totally (Q is a tetrahedrally coordinated cation) (Mysen, 1988), even if the model approximates well the shape of the high frequency envelope. But in these systems, we can assume that the relative cross sections do not change with composition as a first approximation (Mysen et al., 1982). The Raman spectrum of pure silica corresponds to a fully polymerized network and one of the first interpretations was developed by Seifert et al. (1982) based on the central-force model (Sen and Thorpe, 1977; Galeener, 1979). Seifert et al. (1982) showed that two different structures coexist with different inter-tetrahedral angles of these 2 units. Coexisting three-dimensionally interconnected structures in vitreous SiO₂ have subsequently been found consistent with results from a range of spectroscopic studies (see Mysen, 1988, for review and summary of such models). More recently, this model was confirmed by several authors, using Raman spectroscopy (Le Losq and Neuville, 2013, Le Losq et al., 2014, and Neuville et al., 2014 for a review). In the present study, this model can be confirmed by the existence of 2 units, one with large angle, Q^{4I}, at high frequency close to 1220 cm^{-1} and the second with small angle, Q^{4II}, at lower frequency, around 1150 cm^{-1} . The proportion of these 2 bands, Q^{4I} and Q^{4II}, varies as a function of composition (as shown in Fig. 6, and as previously demonstrated by Seifert et al. (1982), Neuville and Mysen (1996), Le Losq et al. (2014)). The third band at 1061 cm^{-1} is attributed to T_{2s} (see Fig. 6), where T_{2s} is related to the vibrational mode of TO₂ units (Le Losq et al., 2014) and corresponds to two oxygen atoms moving closer to the central Si atom while the two other oxygen atoms move away. As the frequency of this band does not change along the different compositions, we assume that the Si–O stretching bond generating this T_{2s} band is different from the Si–O stretching of the Qⁿ bands, where Q is a tetrahedrally coordinated cation with n Bridging Oxygens, BO, and 4–n Non-Bridging Oxygens, NBO.

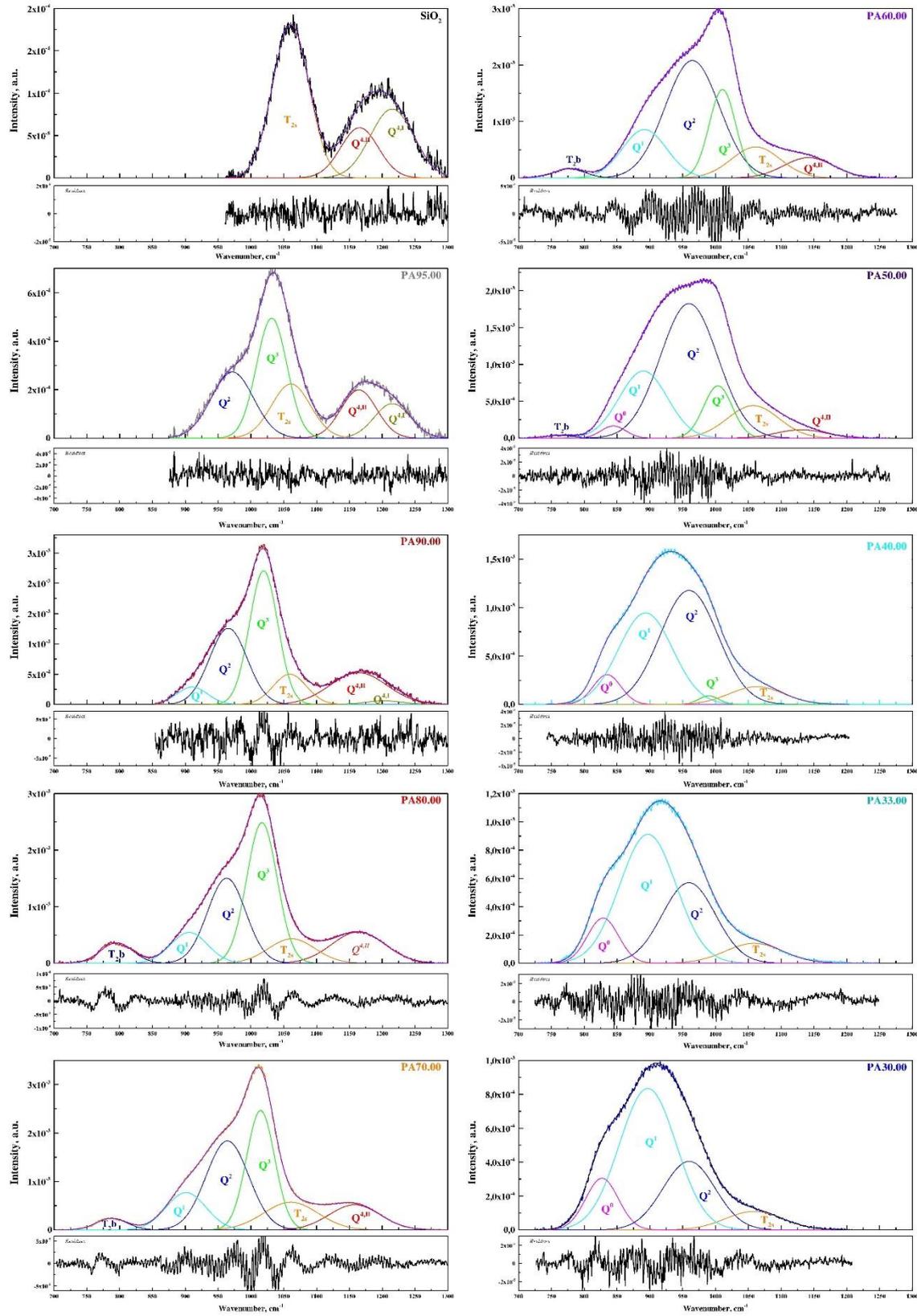
With the incorporation of a little quantity of PbO (PA95.00, 5 mol% PbO) and comparing with pure SiO₂ spectrum, we observe the decrease of Q^{4I} band with the apparition of two new bands at 1030 cm^{-1} and

970 cm^{-1} (see Fig. 6). Based on these observations and the modification of the bands at low frequencies, we believe that here we observe the process of depolymerization of the silicate network with the creation of non-bridging oxygens replacing bridging oxygens. So, the first band at 1030 cm^{-1} , can be assigned to Si–O[–] stretching in structural units Q³ with one non-bridging oxygen and the second band at 970 cm^{-1} can be assigned to Q² with two non-bridging oxygens. To the best of our knowledge, and except for Ohno et al. (1991) who present a deconvolution of an irradiated sample which displays 66 mol % SiO₂, the attribution of the bands as it is done in this work, has never been proposed before for the PbO–SiO₂ system.

For the other compositions with increasing lead content, the depolymerization of the silicate structure still goes on and we observe successively the formation of Q¹ and Q⁰ species with the loss of Q⁴ above the lead metasilicate composition. These observations are in a good agreement with those reported by Neuville et al. (2014) in silicate glasses with different alkali and earth-alkaline elements. Furthermore, the variation of these deconvolutions of Raman spectra are quite similar to those observed from Si NMR spectra by Maekawa et al. (1991) and Fayon et al. (1998), for alkali silicates and lead silicates respectively. After the deconvolutions reported in the present study, the evolution of these different bands frequencies is plotted as a function of the silica content in Fig. 8. The shift of the frequency of Q⁴ and Q³ bands (Fig. 8) is more important than for Q² and Q¹, then confirming the shifts of the spectra in Fig. 4.

3.4. XANES, spectra at the Pb L₃-edge

Long discussions and assumptions have been made about the role, valence, coordination number of Pb in glasses and melts. To try to answer these points, we have obtained some XANES spectra at the Pb L₃ edge on ODE beamline at SOLEIL light source. From XANES spectra plotted in Fig. 7, we observe that the edge and features of PbSiO₃ glass are similar to alamosite mineral PbSiO₃ rather than plattnerite. For



(caption on next page)

Fig. 6. Deconvolution of the 850–1300 cm^{-1} Raman spectra of the lead-silicate glasses.

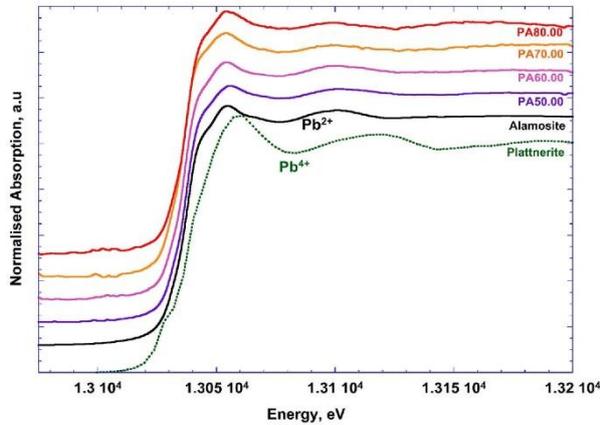


Fig. 7. XANES spectra at the Pb L_3 edge for alamosite crystal and lead silicate glasses.

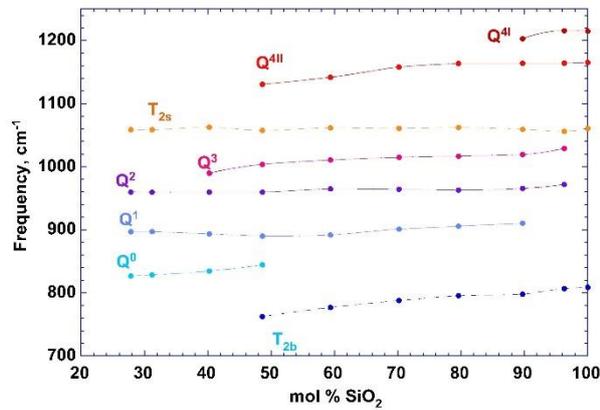


Fig. 8. Variation of band and shoulder frequencies as a function of silica content.

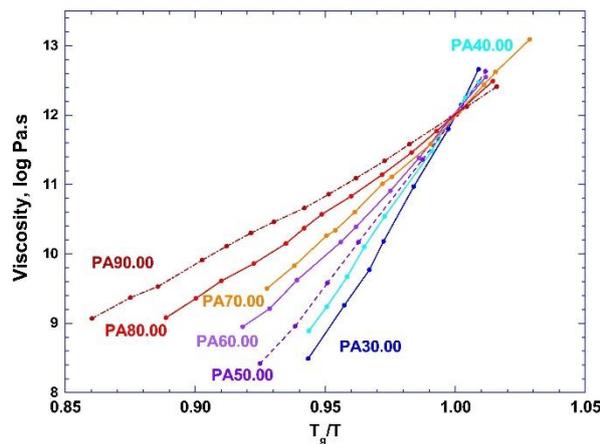


Fig. 9. Viscosity of lead silicate glasses as a function of T_g/T .

alamosite mineral PbSiO_3 , Pb is in valence 2+ and in four fold coordination. The similarity between the glass and the mineral leads us to think that in our glasses, Pb is a divalent cation in four fold coordination according to the crystalline reference and previous work (Fayon et al., 1999). Secondly, the XANES spectra are not really

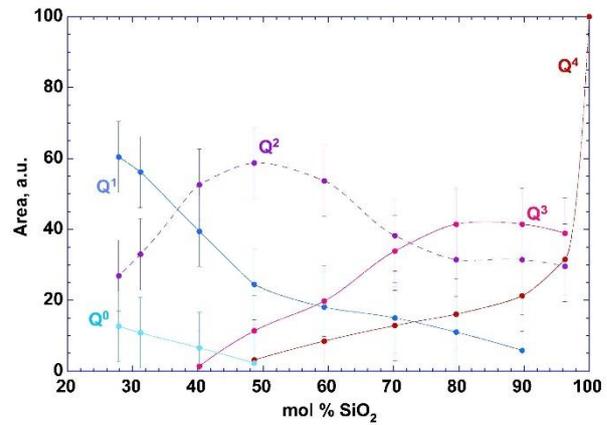


Fig. 10. The evolution of the different Q^n species as a function of mol% SiO_2 .

affected by the increase of PbO content in silicate, excepted for the first EXAFS oscillation which shows a slight increase in energy with increasing PbO content: that feature reflects that the medium-range organization around Pb is changing a little with increasing PbO content, and probably the Pb–O–Pb fraction could be increasing with the PbO content according to Lee and Kim (2015).

4. Discussion

4.1. Viscosity, glass transition temperature

In the last section, we have presented rheological data and Raman spectroscopy data of lead silicate glasses with silica content from 30 mol% up to 95 mol%. Both viscosity and glass transition temperature display a strong decrease when PbO is added to the silica glass. Furthermore, in the insert of the Fig. 3, we have compared the glass transition temperatures of our glasses, which have been calculated with TVF equation, $T_{g,vis}$, and measured with DSC calorimeter with a heating rate of 5 K/min, $T_{g,DSC}$, to those obtained by Neuville and Richet (1991) for Ca and Mg silicate glasses with 50 mol% of silica and by Neuville (2005, 2006) for Na, Ca and Sr silicate glasses with 60 mol% SiO_2 . With 10 mol% PbO, the glass transition temperature decreases by > 500 K: this effect is less important than for Na_2O added in silica melts as observed by Leko et al. (1977) and Bockris et al. (1955). However, when considering the glass transition temperature, T_g , this difference between Na_2O and PbO becomes smaller when the content of network modifier is getting higher: for example, with 40 mol% of Na_2O or PbO, the effect on the glass transition temperature is very close, 698 K for soda silicate compared to 725 K for lead silicate glass (Neuville, 2006 for Na, and this work for Pb). Moreover, the effect of breaking network and the creation of non-bridging oxygen atoms, are clearly visible in Fig. 3. It is likely that the increasing role of PbO in the network breaking could be due to its weight. This assumption could be confirmed by comparing the lead glass transition temperature to those of earth-alkaline elements like Mg, Ca, Sr with 50 and 60 mol% SiO_2 (Neuville, 2006, 2005 and Neuville and Richet, 1991) and in this case also, we observed an important effect that may be attributed to the high weight and the low strength field of Pb. In fact, the ionic radius for Pb^{2+} is ~ 1.0 to 1.3 \AA depending on coordination number (from 4 to 8) (Shannon, 1976) while Ca^{2+} is ~ 1.0 to 1.1 \AA and Sr^{+2} is 1.2 to 1.3 \AA . So its field strength should be similar to Ca and Sr, while its mass ($207.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs $87.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for Sr, $40.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for Ca and $23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for Na) is much greater. The effect of the element weight is clearly visible, because Pb^{2+} produces almost the same effect on the

glass transition temperature than that produced by Na_2O , which is around 300 K more than for the heavier alkaline earth elements. However, two Na = $46 \text{ g mol}^{-1} \sim \text{Ca}$, so then it should be close to Ca, but, it's not the case. Thus, depolymerization is more effective by two Na cations than a single Pb cation. Several authors (Furukawa et al., 1978; Worrell and Henshall, 1978; Zahra et al., 1993; Fayon et al., 1999) have shown that Pb can be a network former (above 60 mol% PbO), but based upon this glass transition temperature behavior it is difficult to justify their conclusions. Indeed, even at low silica content, glass transition temperature continues to decrease.

4.2. Fragility

Plazek and Ngai (1991) have defined the fragility as the gradient of the viscosity curve as a function of the reduced temperature, at the glass transition temperature. Angell (1991) proposed a classification of liquids between strong and fragile. A strong liquid shows a linear variation of $\log \eta$ versus T_g/T , while this linear relation is not preserved in a fragile liquid. The configurational entropy does control the fragility of silicate melts. The viscosities of the lead silicate melts are plotted as a function of T_g/T in Fig. 9. The liquid with the highest silica content (PA90.00) displays the strongest behavior while the most fragile liquid is characterized by the highest PbO content (PA30.00). All the other chemical compositions present an intermediate behavior between PA90.00 and PA30.00. The configurational heat capacity (C_p^{conf}) is calculated as a difference of the heat capacity of the glass at T_g , $C_{p,g}(T_g)$, and the heat capacity of the liquid, $C_{p,l}$, determined from Richet and Bottinga (1985). Partial molar heat capacity of SiO_2 for the calculations of $C_{p,g}(T_g)$ was taken from Richet and Bottinga (1985) and the value of partial molar heat capacity of crystalline PbO was taken from Robie et al. (1978). The configurational heat capacity displays an increase of about 20% when PbO is added to the silica glass between PA95.00 and PA50.00, and a small decrease between PA50.00 and PA30.00. For the configurational heat capacity between PA95.00 and PA50.00, the results are in good agreement with the variation of the slope of the curve $\log \eta$ versus T_g/T which increases with the PbO content. However, the results between PA50.00 and PA30.00 are different and underline the limits of the calculation method.

4.3. Network polymerization

When adding few percent of PbO in silica glass, we observed that the viscosity decreases by several orders of magnitude (Figs. 2 and 3). This finding suggests an increase of the disorder in the glass and/or a change in the glass network polymerization. Neuville and Mysen (1996) have shown that the variation in viscosity and/or configurational entropy can be directly correlated with structural changes observed in the Raman spectra of the glasses. From Raman spectroscopy, the network polymerization is evaluated in terms of Q^n species.

Fig. 4 presents Raman spectra of lead silicate glasses. As mentioned above, we focused on 3 different regions: 200–650 cm^{-1} , 650–850 cm^{-1} , 850–1300 cm^{-1} , each corresponding to different types of vibrations resulting from differences in the organization of the glass structure. The high frequency part is deconvoluted into Gaussians attributed to Q^n species. Fig. 10 presents the area of the Q^n species plotted as a function of SiO_2 content. The Q^4 intensity drops a lot because the area of ($Q^{4,I} + Q^{4,II}$) is not divided by the full envelope of SiO_2 (at high frequency), as we consider that the Gaussian band at 1060 cm^{-1} (T_{2s} , in Fig. 6) is not a part of Q^n species. Thus, Q^4 is 100% for pure SiO_2 . Discussion still remains about this T_{2s} band. This band has been attributed to vibrations involving bridging oxygen atoms in structural units, which do not need to be fully polymerized (Mysen et al., 1982), or to vibrations of Si–O doublets associated with earth-alkaline elements (Fukumi et al., 1990; McMillan et al., 1992). However, these latter bands are present all along the SiO_2 -MO join (Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984; Neuville et al.

2004, 2008 and 2014 for a review; Neuville, 2006). The presence of lead in the silicate glass affects the frequency of the T–O–T stretching vibration, in the same order than those observed by Frantz and Mysen (1995), where the heavier the M element is and more the Q^n species vibrations are at low frequency.

The area of the Q^n species as a function of silica content (Fig. 10), shows similar variation trend than that observed for alkali or earth-alkaline elements when added to SiO_2 (Neuville et al., 2014), where Q^4 decreases from pure SiO_2 , Q^3 shows an increase from 95 mol% of silica with a maximum at 80 mol% of SiO_2 . Q^2 species appear at around 90 mol% of silica and show a maximum at 50 mol% of silica and decrease at lower silica contents. All Q^n species display expected variations as a function of silica content, and follow this reaction $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ with $1 = n = 3$, which characterizes the depolymerization processes of glasses and melts. Our results on lead silicate glasses follow a variation similar to that observed from NMR spectroscopy (Maekawa et al., 1991; and Fayon et al., 1998).

4.4. Very low frequency observations, and assumptions about the role of Pb in silicate glasses

The peaks (at 100 cm^{-1} and 141 cm^{-1} (Fig. 5)) have been already observed in Raman spectra of lead silicate glasses in different previous studies (Worrell and Henshall, 1978; Furukawa et al., 1978; Ohno et al., 1991; Zahra et al., 1993; Feller et al., 2010). Through the comparison undertaken on lead silicates glasses and lead silicates crystals by Furukawa et al. (1978) and on lead oxides by Worrell and Henshall (1978) and Zahra et al. (1993), the 141 cm^{-1} peak has been attributed to a covalent Pb–O–Pb bond in an interconnected tetragonal pyramid PbO_4 . Also, this peak at 141 cm^{-1} can be correlated to the NMR results of Lee and Kim (2015) who observed that the proportion of Pb–O–Pb increases with the PbO content. The charge balancing in the PbO_4 pyramids was discussed in several X-ray diffraction analysis (Morikawa et al., 1982; Imaoka et al., 1986). Different models are presented in these studies (PbO_4 zigzag chains from Morikawa et al. (1982), screw chains PbO_n polyhedra ($n = 3$ or 4) from Imaoka et al. (1986)), but in general the bonds connecting Pb^{2+} ions and oxygen atoms are not equivalent (usually two are covalent and the two others are secondary). Concerning the band at 100 cm^{-1} , it has been attributed to ionic Pb–O bond which implies the presence of Pb^{2+} compensated by O^{2-} (Worrell and Henshall, 1978; Ohno et al., 1991). The attribution of this band can be confusing with the description of the Pb–O bond (as presented in the introduction section) from Bockris and Mellors (1956), Nesbitt and Fleet (1981) and Hess (1975) who presented a free oxygen as an oxygen atom (O^{2-}) solely bonded to Pb atoms and whose proportions increase above the orthosilicate composition. As the Pb–O band at 100 cm^{-1} remains constant along the PbO– SiO_2 join and as the Pb–O–Pb band at 141 cm^{-1} increases above the orthosilicate composition, we suggest that the “free oxygen” as described by Bockris and Mellors (1956), Nesbitt and Fleet (1981) and Hess (1975), corresponds to the POP oxygen presented in the introduction section.

5. Conclusion

PbO– SiO_2 glasses and melts have been investigated by using viscosimetry and Raman spectroscopy. Glasses with compositions ranging from 50 to 95 mol% of SiO_2 are quite easy to synthesize, but below 50 mol% of SiO_2 it is more difficult, because of a rapid crystallization. Viscosity measurements and glass transition temperature determination show a strong decrease with increasing PbO content. This feature is well correlated with the network depolymerization observed by Raman spectroscopy, which gives the evolution of Q^n species from Q^4 down to Q^0 . This is also well correlated with the variation of the fragility, which is increasing with the increase of PbO content. XANES spectroscopy suggests that Pb could display a divalent cation in silicate glasses and stay in four fold coordination. From all the

observations reported in this work, we do not have the possibility to decide on the role of Pb as network former or not. In the Raman spectra, a strong band is clearly visible at 141 cm^{-1} and is attributed to a tetragonal pyramid, PbO_4 , but such tetragonal pyramids are expected to have no effect on the decreases of the glass transition temperature and of the fragility observed when PbO is added in silicate glass. The fragility continues to decrease above lead-orthosilicate compositions. These tetragonal pyramids only modify the molar volume of Pb silicate glasses, which appears to increase at high PbO content. Through the different results present here and mainly the Raman band at 141 cm^{-1} , it can be tempting to jump to the conclusion that glass formation in the PbO-SiO_2 system is not arrested by the breakdown of the SiO_2 network, because this network is replaced by a PbO network. However, through the Raman deconvolutions, we suggest that even at high PbO content, a silicate network is preserved. Moreover, a four-fold coordination number for Pb in a glass could not be proposed as a proof to be a network former.

Acknowledgments

OXYMORE funding from Ile de France and ANR Dystras to support the Multi HT96 LINE TGA-DTA/DSC Setaram. Francois Baudelet and Lucie Nataf for support during ODE experiments.

Daniel Neuville thanks Eric Brient for stimulating discussions on lead silicate glass and for help at the beginning of this work.

References

- Angell, C.A., 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids* 131–133, 13–31.
- Bansal, N.P., Doremus, R.H., 1986. *Handbook of Glass Properties*. Academic, Orlando, pp. 55.
- Bell, R.J., Dean, P., 1972. Localization of phonons in vitreous silica and related glasses. In: Douglas, R.W., Ellis, B. (Eds.), *International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids*, third ed. Wiley-Interscience, pp. 443–452.
- Bockris, J.O., Mellors, G.W., 1956. Electric transport in liquid lead silicates and borates. *J. Phys. Chem.* 60, 1321–1328.
- Bockris, J.M., Mackenzie, J.D., Kitchener, J.A., 1955. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* 51, 1734–1748.
- Brawer, S.A., White, W.B., 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 23, 261–278.
- Fayon, F., Bessada, C., Massiot, D., Farnan, I., Coutures, J.P., 1998. ^{29}Si and ^{207}Pb NMR study of local order in lead silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 232, 403–408.
- Fayon, F., Landron, C., Sakurai, K., Bessada, C., Massiot, D., 1999. Pb^{2+} environment in lead silicate glasses probed by Pb-L_{III} edge XAFS and ^{207}Pb NMR. *J. Non-Cryst. Solids* 243, 39–44.
- Feller, S., Loden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.L., Varsamis, C.P.E., Loannou, E., 2010. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 304–313.
- Frantz, J.D., Mysen, B.O., 1995. Raman spectra and structure of BaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 and CaO-SiO_2 melts to $1600\text{ }^\circ\text{C}$. *Chem. Geol.* 121, 155–176.
- Fukumi, K., Hayakawa, J., Komiya, T., 1990. Intensity of Raman band in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 119, 297–302.
- Furukawa, T., Brawer, S.A., White, W.B., 1978. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 13, 268–282.
- Furukawa, T., Fox, K.E., White, W.B., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75, 3226–3237.
- Galeener, F.L., 1979. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Phys. Rev. B* 19, 4292–4397.
- Galeener, F.L., 1982a. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* 49, 53–62.
- Galeener, F.L., 1982b. Planar rings in glasses. *Solid State Commun.* 44, 1037–1040.
- Geller, R.F., Creamer, A.S., Bunting, E.N., 1934. The system PbO-SiO_2 . *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 13 (2), 237–244.
- Gupta, S.K., 1995. Viscosity of PbO-SiO_2 melts. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 26 (2), 281–287.
- Hess, P.C., 1975. PbO-SiO_2 melts: structure and thermodynamics of mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39 (5), 671–687.
- Imaoka, M., Hasegawa, H., Yasui, I., 1986. X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO-SiO_2 . *J. Non-Cryst. Solids* 85 (3), 393–412.
- Jak, E., Hayes, P.C., Degerterov, S., Pelton, A.D., Wu, P., 1997. Thermodynamic optimization of the systems PbO-SiO_2 , PbO-ZnO , ZnO-SiO_2 and PbO-ZnO-SiO_2 . *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 28 (6), 1011–1018.
- Karnis, A., Gautron, L., 2009. Promising immobilization of cadmium and lead inside Ca-rich glass-ceramics. Solid waste management: waste valorization. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 1 (4), 210–213 ISSN: 2010-3883.
- Le Losq, C., Neuville, D.R., 2013. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chem. Geol.* 346, 57–71.
- Le Losq, C., Neuville, D.R., Florian, P., Henderson, G.S., Massiot, D., 2014. The role of Al^{3+} on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 495–517.
- Lee, S.K., Kim, E.J., 2015. Probing metal-bridging oxygen and configurational disorder in amorphous lead silicates: insights from ^{17}O solid-state nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Chem. C* 119, 748–756.
- Leko, V.K., Gusakova, N.K., Meshcheryakova, E.V., Prochorova, T.I., 1977. The effect of impurity alkali oxides, hydroxyl groups, Al_2O_3 and Ga_2O_3 on the viscosity of glass forming silica. *Fiz. Chim. Stekla* 3, 219–226.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., Yokokawa, T., 1991. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *J. Non-Cryst. Solids* 127, 53–64.
- Matson, D.W., Sharma, S.K., Philpotts, J.A., 1983. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids* 58, 323–352.
- McMillan, P.F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 69, 622–644.
- McMillan, P.F., Wolf, G.H., Poe, B.T., 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chem. Geol.* 96, 351–366.
- McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P.H., Reynard, B., 1994. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3653–3664.
- Morikawa, H., Takagi, Y., Ohno, H., 1982. Structural analysis of 2PbO-SiO_2 glass. *J. Non-Cryst. Solids* 53, 173–182.
- Mysen, B.O., 1988. *Structure and Properties of Silicate Melts*. Elsevier (354 pp.).
- Mysen, B.O., 1990. The role of aluminum in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Am. Mineral.* 75, 120–134.
- Mysen, B.O., Frantz, J.D., 1994. Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to $1651\text{ }^\circ\text{C}$ and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contrib. Mineral. Petrol.* 117, 1–14.
- Mysen, B.O., Finger, L.W., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *Am. Mineral.* 67, 686–695.
- Nesbitt, H.W., Fleet, M.E., 1981. An ion-association model for PbO-SiO_2 melts: interpretation of thermochemical, conductivity, and density data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 235–244.
- Neuville, D.R., 2005. Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. *Phys. Chem. Glasses* 46, 112–118.
- Neuville, D.R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.* 229, 28–41.
- Neuville, D.R., Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1727–1737.
- Neuville, D.R., Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1011–1019.
- Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2004. Role of aluminium in peraluminous region in the CAS system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5071–5079.
- Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J.C., Massiot, D., 2008. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Mineral.* 93, 1721–1731.
- Neuville, D.R., De Ligny, D., Henderson, G.S., 2014. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Rev. Mineral. Geochem.* 78, 509–541.
- Ohno, H., Nagasaki, T., Igawa, N., Kawamura, H., 1991. Neutron irradiation effects of PbO-SiO_2 glasses. *J. Nucl. Mater.* 179, 473–476.
- Patterson, C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 230–237.
- Plazek, D.J., Ngai, K.L., 1991. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. *Macromolecules* 24, 1222–1224.
- Ravel, B., Newville, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541.
- Richet, P., Bottinga, Y., 1985. Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 471–486.
- Robie, R.A., Hemmingway, B.S., Fisher, J.R., 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperature. *Geol. Surv. Bull.* 1452, 205–209.
- Seifert, F.A., Mysen, B.O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAl}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *Am. Mineral.* 67 (7–8), 696–717.
- Sen, P.N., Thorpe, M.F., 1977. Phonons in AX_2 glasses: from molecular to band-like modes. *Phys. Rev. B* 15 (8), 4030.
- Shannon, R.T., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* 32 (5), 751–767.
- Sharma, S.K., Mammone, J.F., Nicol, M.F., 1981. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature* 292, 140–141.
- Sharma, S.K., Philpotts, J.A., Matson, D.W., 1985. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses—a Raman spectroscopic study. *J. Non-Cryst. Solids* 71, 403–410.
- Snets, B.M.J., Lommen, T.P.A., 1982. The structure of glasses and crystalline compounds in the system PbO-SiO_2 , studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 48, 423–430.
- Urbain, G., Bottinga, Y., Richet, P., 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and alumin-

I. Ben Kacem et al.

Chemical Geology xxx (xxxx) xxx–xxx

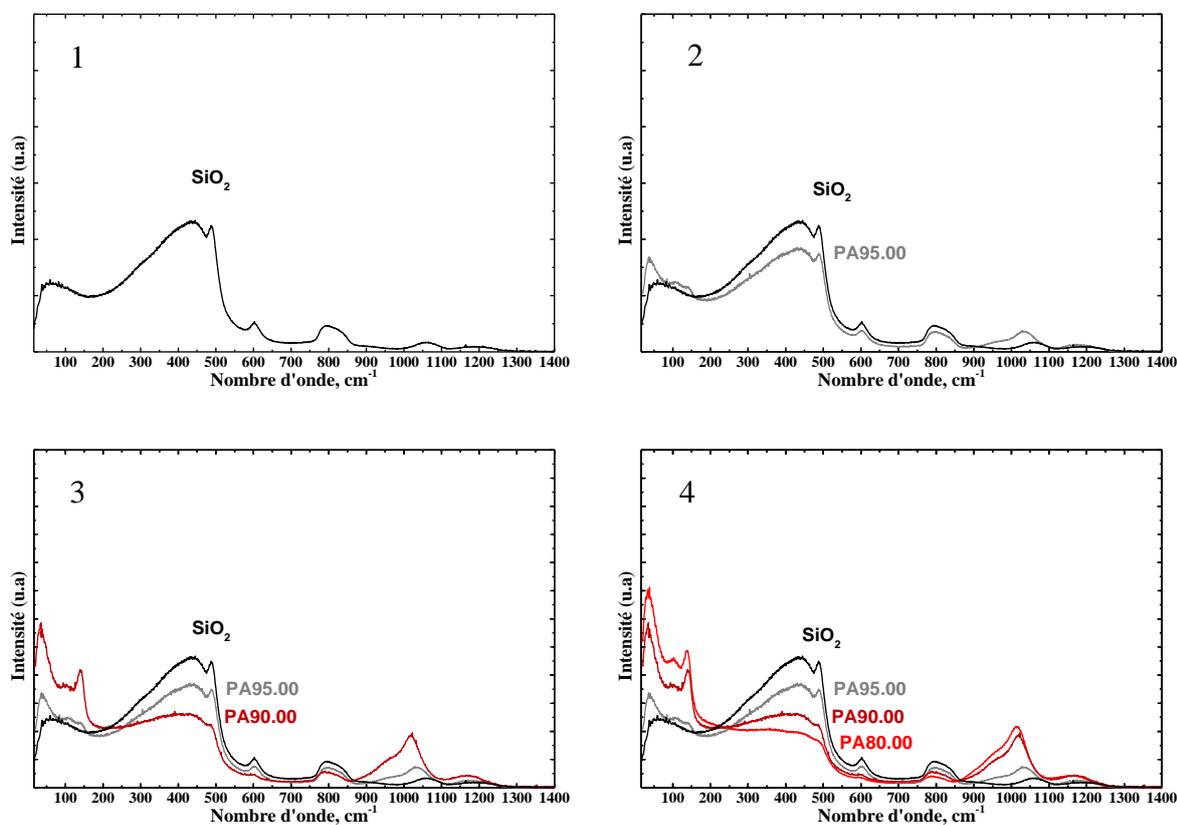
- silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (6), 1061–1072.
- Varshneya, A.K., 1994. Density and molar volume. In: Varshneya, A.K., Tomozawa, M. (Eds.), *Fundamentals of Inorganic Glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids* pp. 149–159.
- Wang, P.W., Zhang, L., 1996. Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra. *J. Non-Cryst. Solids* 194, 129–134.
- Worrell, C.A., Henshall, T., 1978. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 29, 283–299.
- Zahra, A.M., Zahra, C.Y., Piriou, B., 1993. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 155, 45–55.

III.3 Données complémentaires

Dans l'article présenté dans la section précédente, on a discuté de l'effet d'incorporation du Pb dans le réseau silicaté. Ainsi, que ce soit par l'approche macroscopique via la viscosité et les mesures des densités ou par l'approche structurale via les spectroscopies Raman et XANES, on a pu constater que l'effet du Pb sur la structure et les propriétés des verres de silicates de Pb est visible à partir d'un faible pourcentage. De plus, l'évolution du volume molaire V_M est élucidé avec l'évolution des espèces Q^n et leur évolution, qui est synonyme de la dépolymérisation du réseau silicaté. Ces observations confirment une fois de plus la complémentarité des deux approches. Dans la continuité de l'article, on va présenter dans cette section des données RAMAN et XANES complémentaires.

III.3.1 RAMAN

Étant donné leur importance dans ce travail, on a repris les spectres Raman normalisés à l'aire pour les représenter dans cette section sans décalage car, on considère qu'ils apporteront plus d'éclaircissements sur les différentes évolutions observées. Ainsi, on a superposé les spectres de toutes les compositions explorées dans le système PbO-SiO₂, en les ajoutant successivement un à un dans la **Figure III-1**. L'évolution des spectres est de haut en bas et de gauche à droite.



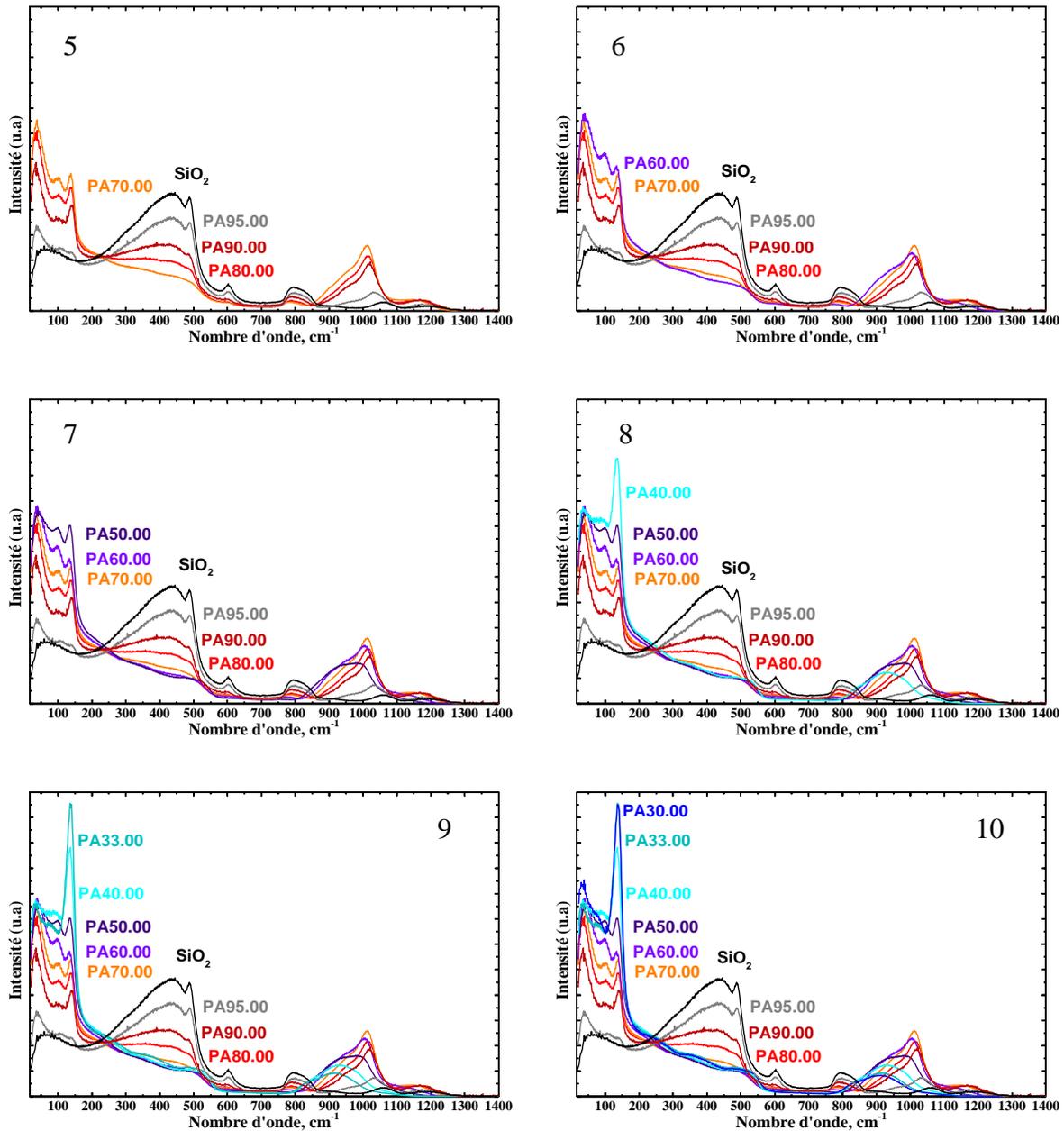
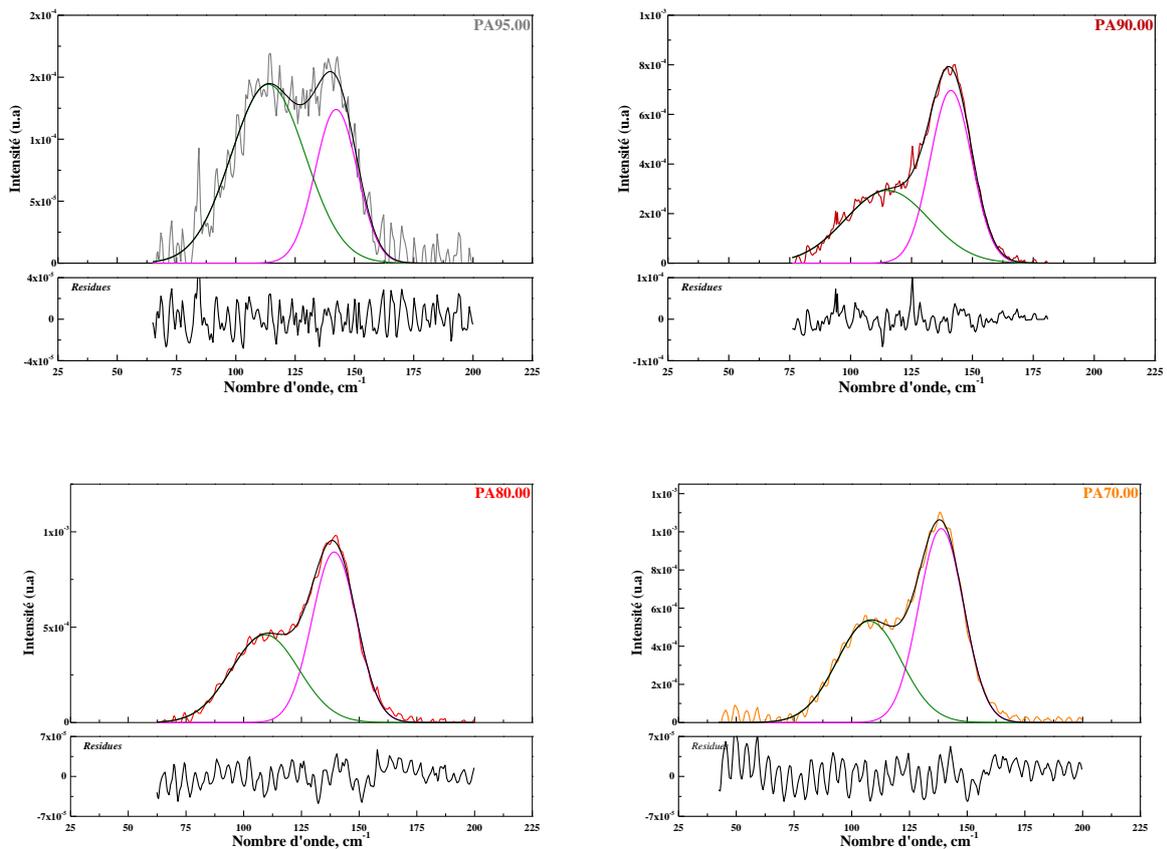


Figure III-1 : Ensembles des spectres RAMAN des verres PbO-SiO₂ normalisés à l'aire.

Dans la figure précédente, on observe une modification importante du spectre Raman de la silice avec l'incorporation du plomb. En effet, on observe une diminution des bandes à basses fréquences (la bande *R*, le pic *D1* et le pic *D2*) attribués à des mouvements d'atomes d'oxygène dans des anneaux à cinq tétraèdres ou plus, à quatre tétraèdres et à trois tétraèdres respectivement. De plus, on observe un déplacement vers des fréquences plus basses de l'enveloppe à haute fréquence (850-1300 cm⁻¹). Comme il a déjà été évoqué dans l'article, on observe que l'intensité de l'enveloppe à haute fréquence (850-1300 cm⁻¹) atteint son maximum pour PA70.00 (30 mol % de PbO) et suite à cela, on a un déclin du pic à 1015 cm⁻¹

et un élargissement de l'enveloppe jusqu'à PA50.00. Ensuite, en augmentant la teneur en plomb, on a l'apparition d'un nouveau pic à 845 cm^{-1} . Ces comparaisons ont été le premier outil pour déconvoluer l'enveloppe à haute fréquence. Dans la littérature, on peut trouver une déconvolution de la même enveloppe d'un échantillon avec 33 mol% PbO et 66 mol% SiO₂ irradié dans Ohno et al. (1991) avec des attributions de bandes différentes (voir Figure I-3, état de l'art).

Toujours dans la **Figure III-1**, on observe l'apparition de deux pics à très faibles fréquences dès quelques pourcent de PbO, à 100 et 141 cm^{-1} . Ces pics ont été attribués respectivement à des liaisons ioniques (Pb-O⁻) et covalentes (Pb-O-Pb) (Voir partie III.2, Worrell et Henshall, 1978; Ohno et al., 1991; Pan et al., 1995). Ces deux pics, évoluent progressivement en fonction de la teneur en plomb jusqu'à PA60.00 après, on a uniquement une évolution très importante du pic à 141 cm^{-1} jusqu'à PA30.00. Afin de mieux appréhender ces deux pics, on a procédé à la déconvolution de l'enveloppe situé à (50-180 cm^{-1}) dont les résultats sont présentés dans la **Figure III-2**.



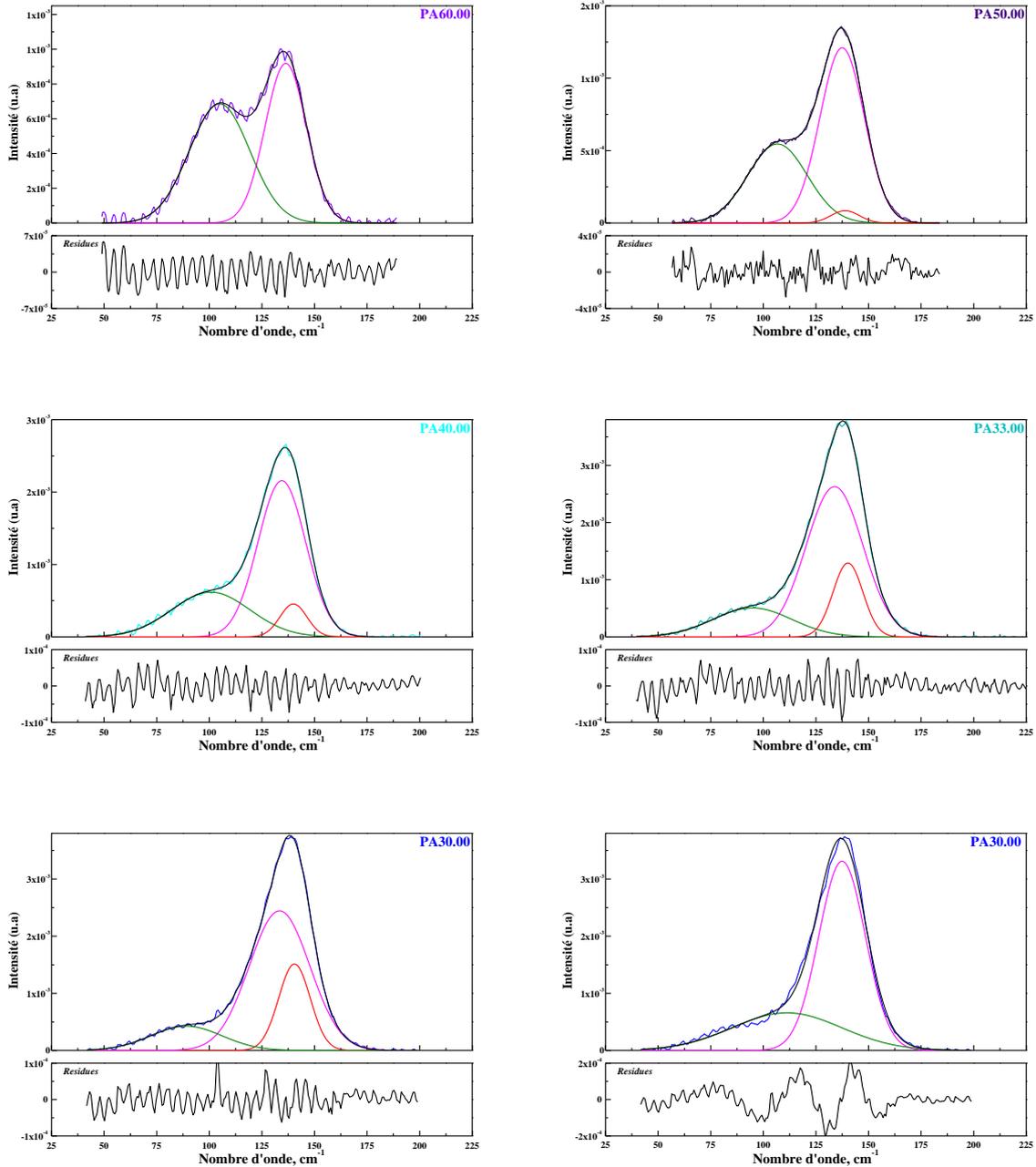


Figure III-2 : déconvolution de l'enveloppe à très basse fréquence (50-180 cm⁻¹).

D'après cette figure, on observe que la bande à 100 cm⁻¹ attribué à une liaison Pb-O ionique, et à l'exception de PA95.00, est toujours inférieur à la bande à 141 cm⁻¹ désignant la liaison covalente Pb-O-Pb. La déconvolution de l'enveloppe a été effectuée en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés et en tenant compte du caractère aléatoire du résidu (Seifert et al., 1982; Mysen et al., 1982, Mysen 1990). Ainsi, on a déconvolué l'enveloppe en deux bandes jusqu'à PA60.00 et puis, l'ajout d'une 3^{ème} bande était nécessaire afin d'assurer le caractère aléatoire du résidu comme on peut le voir à titre indicatif pour le

verre PA30.00. La troisième bande ajoutée augmente de façon proportionnelle avec l'augmentation de la teneur en plomb. Le pourcentage d'aire liée à chaque bande a été calculé et leur évolution en fonction de la teneur en silice a été présentée dans la **Figure III-3**.

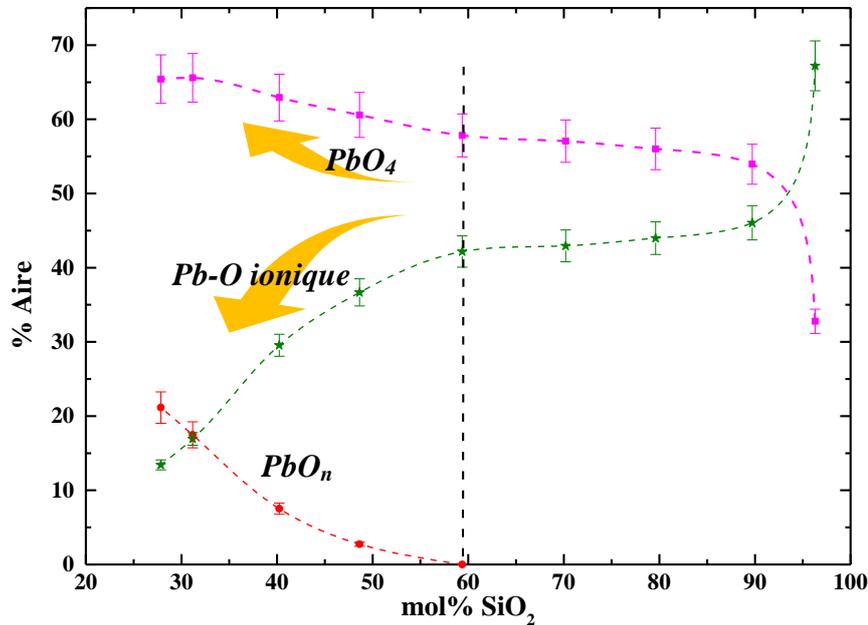


Figure III-3 : Evolution des bandes de l'enveloppe à très basse fréquence (50-180 cm⁻¹) en fonction de mol% SiO₂

Dans la **Figure III-3**, on peut vérifier les observations de la **Figure III-1** avec le changement important de l'enveloppe à très basse fréquence à partir de PA60.00. En effet, on peut considérer que les proportions des deux pics à 100 cm⁻¹ et à 141 cm⁻¹ restent stables de PA90.00 à PA60.00 et qu'un changement brusque se produit au-delà de l'incorporation de 40 mol% de plomb et qui s'intensifie au-delà de PA40.00 (60 mol% PbO). Ce changement peut être attribué à une structuration préférentielle autour de l'atome de plomb (via des liaisons covalentes et ioniques) étant donnée la dépolymérisation importante du réseau silicaté. Ceci est en accord avec Feller et al. (2010), qui évoquent que les atomes d'oxygène s'associent préférentiellement avec l'atome de plomb à partir de 60 mol% PbO. Cependant, cette structuration autour du plomb a nécessité la déconvolution du pic à 141 cm⁻¹ par deux bandes. Ceci implique que, outre la structure PbO₄ (pyramidale), on a une autre espèce PbO_n ayant une coordination différente de (CN4). La première réflexion serait d'attribuer cette bande à PbO₃ (pyramide à base triangulaire) étant donné que du Pb à (CN3) a été proposé dans différents travaux (Fayon et al., 1998 : par RMN de ²⁰⁷Pb, Petter et al., 1971, Imaoka et al, 1986, Hoppe et al., 2003 : par diffraction des rayons X) ainsi que d'autres auteurs comme on a pu le voir

dans l'état de l'art. Mais, et comme on va le voir dans la sous-section suivante, les données de diffraction des rayons X obtenus sur nos compositions, laissent entendre que cette 3^{ème} bande pour les hautes teneurs en plomb correspond à la formation d'un polyèdre PbO_n avec ($n > 4$).

III.3.2 Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans cette étude afin de mieux comprendre l'environnement autour de l'atome de plomb, à faible et à forte teneur de PbO , et ainsi établir un ordre à courte distance avec des unités structurales bien déterminées. Les différentes analyses ont été effectuées *in-situ* à température ambiante et en haute température (HT) en utilisant le fil chauffant sur la ligne de lumière ID11 à l'ESRF. Les données des compositions de PA70.00 à PA30.00 à température ambiante ainsi que les analyses (HT) de la composition PA30.00 sont présentées dans la **Figure III-4**. Je note que le traitement de ces données a été effectué par James Drewitt (Université de Bristol, Royaume-Uni).

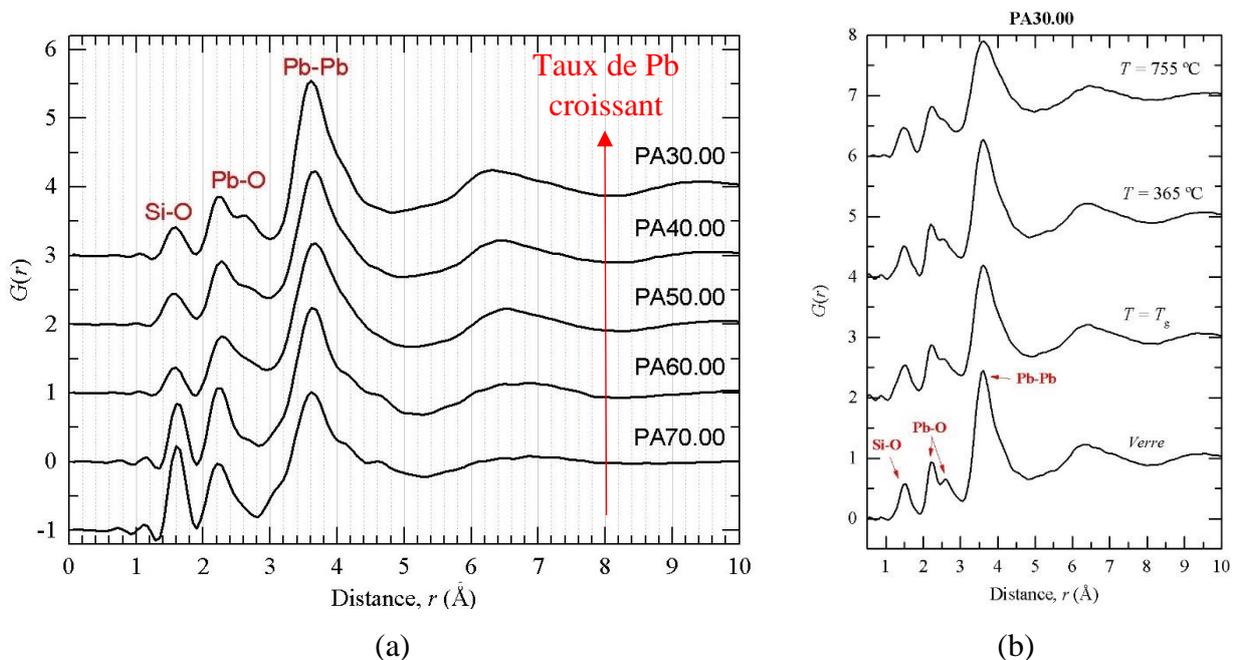


Figure III-4 : a) évolution de la fonction de corrélation de paires $G(r)$ des compositions (PA70.00-PA30.00) ; b) $G(r)$ de PA30.00 température ambiante et à haute température.

À partir de la figure ci-dessus, et à partir de l'évolution de $G(r)$ des différentes compositions **Figure III-4a**, on constate la présence de 4 pics majeurs situés à 1.6, 2.3, 3.6 et 6.5 Å. Le premier pic est symétrique et on observe une diminution de son intensité avec l'augmentation de la teneur en plomb. Le 2^{ème} pic quant à lui est asymétrique et il est épaulé par un autre pic situé à ~ 2.6 Å. Cet épaulement devient de plus en plus important à forte teneur en plomb. Le 3^{ème} pic est le plus abondant dans la fonction $G(r)$ et devient de plus en

plus étroit en fonction de la teneur en plomb croissante. Le 4^{ème} pic est très large et lui aussi devient de plus en plus étroit avec l'augmentation de PbO. Pour la figure **Figure III-4b**, on ne constate pas un changement structural dans la fonction $G(r)$ à haute température. Ceci peut être dû à un mouvement lent du plomb à haute température.

Comme évoqué dans l'état de l'art et dans la sous-section précédente, plusieurs études ont porté sur l'analyse des verres PbO-SiO₂ par diffraction des rayons X. Ainsi, le pic situé à ~1.6 Å correspondrait à la liaison Si-O, avec l'atome de Si coordonné par 4 O (Imaoka et al., 1986, Hoppe et al., 2003, Takaishi et al., 2005, Kohara et al., 2010 et Alderman et al., 2013). Cette attribution de bande est déjà observée par Warren (1934) sur un verre de SiO₂. L'existence de cette bande même à forte teneur en plomb monte l'existence de tétraèdres SiO₄ et que le réseau silicaté n'est pas totalement déstructurée. Pour les deux pics à 3.6 Å et 6.5 Å, il y a un consensus dans les différents travaux sur l'attribution de ces pics à des interactions Pb-Pb (Imaoka et al., 1986, Hoppe et al., 2003, Takaishi et al., 2005, Kohara et al., 2010 et Alderman et al., 2013).

Cependant, le pic à 2.3 Å avec l'épaule à 2.6 Å demeure en discussion : certains auteurs (Hoppe et al., 2003; Takaishi et al., 2005) attribuent ce pic à 2.3 Å à des liaisons Pb-O dans un pyramide à base trigonale PbO₃ et l'épaule à 2.6 Å à des corrélations O-O. Dans cette configuration, on obtient des pyramides liées entre elles par leurs arêtes et formant des unités structurales Pb₂O₄. Cependant, d'autres auteurs (Morikawa et al., 1982; Kohara et al., 2010) attribuent le pic à 2.3 Å à des liaisons Pb-O dans une pyramide à base carrée PbO₄. Pour l'épaule à 2.6 Å, là encore, on a un désaccord entre Kohara et al. (2010) qui attribue cet épaule à des corrélations O-O et Morikawa et al. (1982) qui l'attribue à des liaisons Pb-O sous forme de polyèdre PbO₆. D'après la somme des rayons ioniques, la distance Pb-O en (CN4) est attendue autour de 2.3 Å. Donc, on peut dire que le pic à 2.3 dans la fonction $G(r)$ (**Figure III-4**) correspond à du PbO₄. L'épaule autour de 2.6 Å peut être dû : soit à du PbO₆ (somme rayons ioniques : 2.54 Å), soit aux distances O-O des tétraèdres SiO₄ (attendus autour de 2.6 Å). Le fait que le pic à 2.6 augmente en taille quand la quantité de silice diminue, montre que c'est l'augmentation de la teneur en plomb qui influence cette évolution et donc l'augmentation du nombre de PbO₆. Dans le cadre de cette étude, et via les données de la viscosité ainsi que l'évolution de la T_g , qui toutes deux continuent de décroître en fonction de l'augmentation de la teneur en plomb, on n'observe pas un effet de conversion d'espèce PbO₃ en PbO₄. Ainsi, il est possible d'avoir des unités PbO₄ à 2.3 Å coexistant avec des espèces PbO₆ (pic à 2.6 Å). On peut donc corréler ces données de diffraction avec celle du

Raman à très faible fréquence, et on peut vraisemblablement attribuer la 3^{ème} bande (**Figure III-2**) à des unités PbO_6 .

III.3.3 XANES

- **Spectres XANES sur les verres :**

L'approche la plus simple pour analyser les données XANES est de comparer les spectres mesurés à des standards (spectres de minéraux) ou à des spectres calculés « *fingerprinting* en anglais ». Ainsi, lors des expériences sur le synchrotron SOLEIL, on a effectué des mesures de différents standards, comme on peut le constater dans l'article par les deux spectres présentés: un correspond à l'alamosite de formule $PbSiO_3$ et l'autre à la plattnerite de formule PbO_2 . Ainsi, on a pu voir que l'état redox de l'atome du plomb dans nos échantillons est plutôt (Pb^{2+}). De la même manière, le spectre XANES du verre PA50.00 montre une allure similaire à son analogue minéral l'alamosite. Par conséquent, on a estimé que la structure autour du plomb dans nos verres se rapproche de celle dans le minéral et qu'on a formation de polyèdres PbO_4 comme cela a été proposé par Fayon et al. (1999).

Comme évoqué précédemment, on présente ici les données des verres PA50.00 et PA66.00 obtenues respectivement sur la ligne BM26 à l'ESRF (stage master M2 Alexis Brechbuhl) et sur la ligne ODE au début de cette thèse. Dans la **Figure III-6**, on observe des allures similaires des différents spectres sans un grand effet de la composition chimique. Ceci permet de signaler la reproductibilité des résultats.

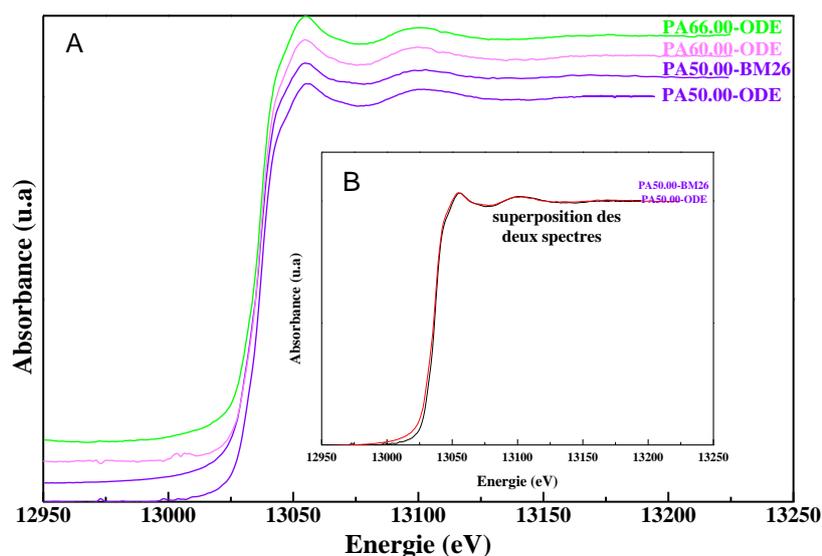


Figure III-6 : A) comparaison entre des analyses XANES obtenues sur deux lignes de lumière différentes, B) superposition des analyses de PA50.00 issues du stage d'Alexis Brechbuhl et de ce travail.

Je tiens à noter que les spectres ont été traités de la même manière et qu'aucun lissage n'a été appliqué. Ainsi, sur le spectre PA60.00-ODE, on peut constater la présence d'une petite bosse dans la région pré-seuil. Cette bosse n'a à priori aucune signification physique et correspondrait à un artefact lors de l'acquisition. Ces artefacts peuvent être utilisés comme un repère lors de la normalisation car ils apparaissent au même endroit.

Lorsqu'on a effectué les expériences sur synchrotrons, les compositions à haute teneur en plomb n'avaient pas encore été synthétisées. Ainsi, l'effet de la composition chimique sur l'allure des spectres XANES n'a pas pu être observé. Dans la **Figure III-7**, on peut constater que l'effet de la composition chimique est clairement visible dans les données de Rybicki et al. (2001). En effet, en comparant les résultats obtenus sur les verres PbO-SiO_2 avec la référence cristalline de PbO (rouge, structure tétragonale), les auteurs discutent de l'effet de la composition chimique qui commence à partir de l'incorporation de 50 mol% en PbO . Cet effet se manifeste rapidement à 70 mol% PbO par la présence d'un pic caractéristique du PbO (rouge) à $E = 13070$ eV. Cette évolution qui se manifeste à partir de PA50.00 peut être corrélée au pic Raman à 141 cm^{-1} qui augmentent en fonction de la teneur en plomb. Dans leur article, Rybicki et al. (2001) attribue cette évolution à haute teneur en plomb, à une présence plus importante de PbO_4 pyramidale et que généralement (à faible ou haute teneur) Pb se présente en coordination ($CN 4$). Ceci est en accord avec les données Raman à très basses fréquences à haute teneur en plomb (**Figure III-3**), qui montrent la formation d'un réseau plombique constitué principalement de pyramide PbO_4 .

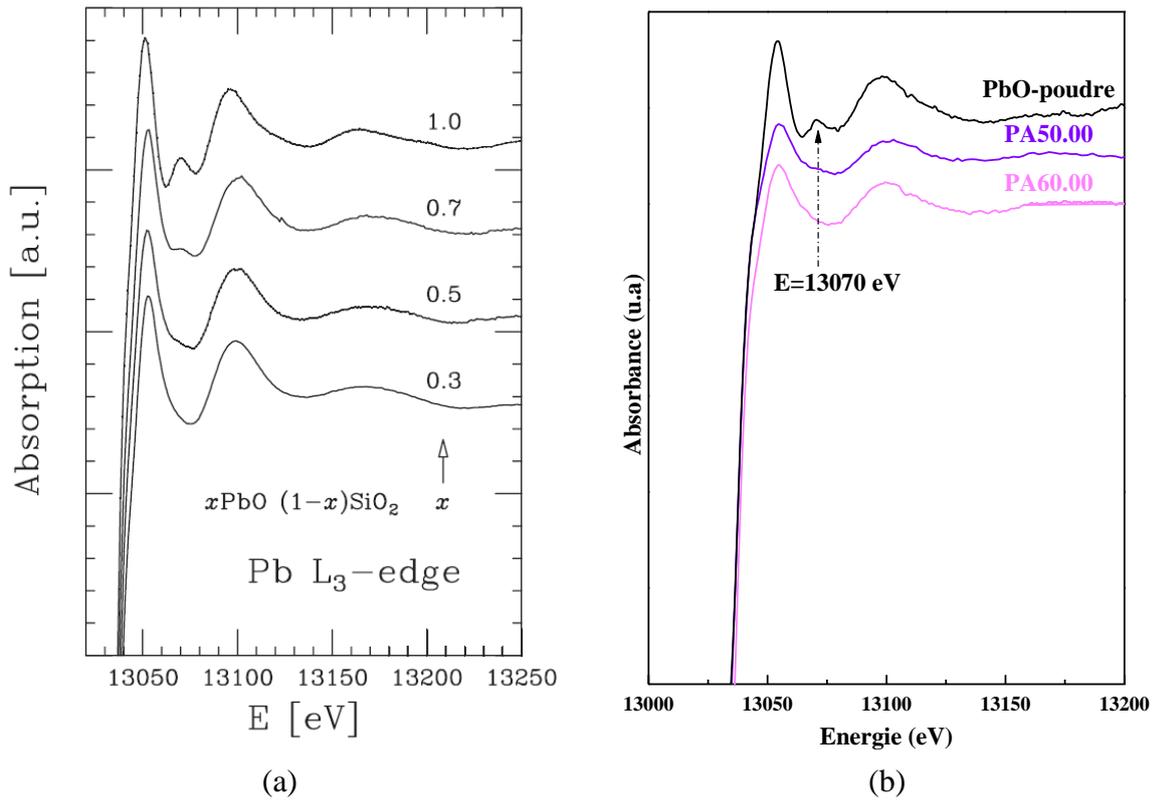


Figure III-6 : a) comparaison de spectres XANES (Rybicki et al., 2001), b) comparaison de spectres XANES obtenus sur ODE.

- **Données à Haute Température (HT) :**

De la même manière que les analyses effectuées en Diffraction aux rayons-X, on a effectué des analyses *in-situ* à haute température lors des tests d'absorption, en utilisant le dispositif du fil chauffant. Les données obtenues pour le verre PA50.00 de ODE et BM26 sont présentés dans la **Figure III-7**.

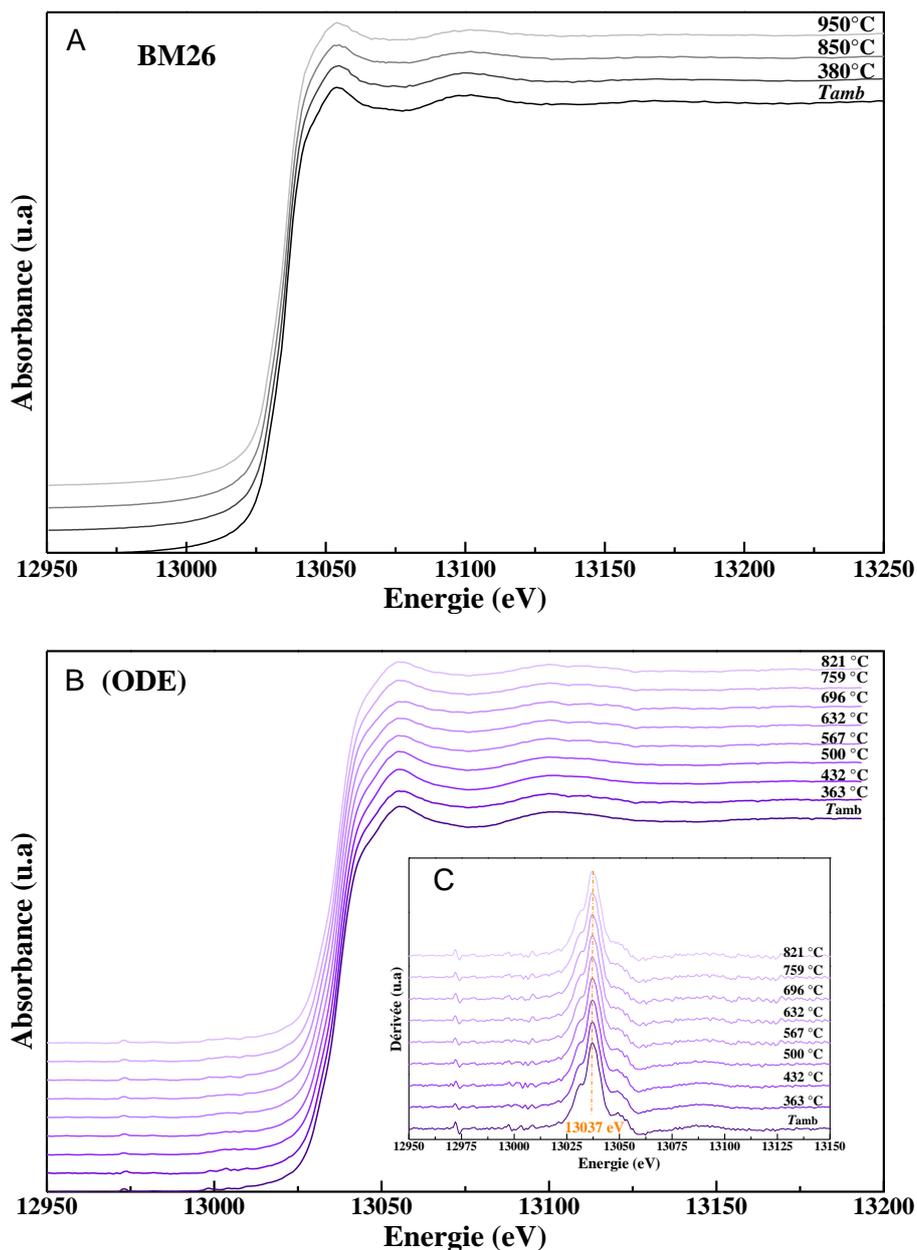


Figure III-7 : Spectres XANES acquis à température ambiante et à haute température du verre PA50.00. A) ligne BM26-ESRF ; B) ligne ODE-SOLEIL ; C) première dérivée des spectres XANES.

Comme on peut le remarquer, et même au-dessus du liquidus (760 °C), aucun changement dans l'allure des spectres n'est observé. Ceci indique que l'état redox du plomb dans le verre est le même que dans le liquide, c'est-à-dire (2+). D'autre part, pour éviter la volatilisation du plomb, le temps d'acquisition des spectres était très court. Donc, peut-être qu'à des temps d'acquisitions plus longs, on aurait sans doute observé des changements. Enfin, la première dérivée (**Figure III-7 C**) confirme la stabilité des spectres sans aucun déplacement du seuil. Étant donné qu'aucun effet n'a été observé sur les acquisitions à haute

température, on n'a présenté ici que les résultats du verre PA50.00 à titre indicatif et le reste des données a été mis en **ANNEXE.I**.

Conclusion

Comme on a pu le voir dans l'état de l'art ou via les références citées dans l'article, le rôle du plomb dans les verres PbO-SiO₂ a été discuté dans de nombreuses études. Il y a les auteurs qui le considèrent comme modificateur de réseau et ceux qui indiquent que le rôle du plomb dépend de la composition chimique et pourrait être modificateur, puis intermédiaire et ensuite formateur de réseau (voir état de l'art).

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet du Pb sur la structure et les propriétés des verres de silicate en utilisant deux approches complémentaires : d'une part, une approche structurale via l'étude spectroscopique et d'autre part, une approche rhéologique via la viscosité et la variation de la T_g . D'après les résultats obtenus, à faible teneur comme à forte teneur en PbO, il est difficile d'attribuer un seul rôle aux ions Pb²⁺.

En effet, on observe que la viscosité et la T_g diminuent de façon continue en fonction de l'augmentation de la teneur en PbO. Donc, si on se limite à ces résultats, on peut dire que le plomb n'est que modificateur de réseau. D'ailleurs, c'est un peu pour cette raison que dans l'article présenté précédemment, on a proposé plutôt cette conclusion, c'est-à-dire, le plomb est un modificateur de réseau tout au long du système binaire PbO-SiO₂.

Cependant, à faible teneur comme à forte teneur en PbO, on observe deux pics Raman à très basses fréquences (à 100 cm⁻¹ et 140 cm⁻¹). Ces deux pics ont été attribués, respectivement à des liaisons ioniques (Pb-O⁻) et des liaisons covalentes (Pb-O-Pb). A forte teneur en PbO, on observe une augmentation importante du pic à 140 cm⁻¹. D'un point de vue structural, on forme des liaisons covalentes Pb-O-Pb, ces liaisons deviennent plus importantes à forte teneur en plomb, donc on peut dire que le plomb devient un formateur de réseau à forte teneur en PbO. On note tout de même qu'à forte teneur en PbO, le plomb forme des pyramides PbO₄ liées entre elles par les arêtes et non par les sommets. Donc, selon la définition de Zachariasen, le plomb ne peut pas être défini strictement comme un formateur de réseau.

On voit ici que, selon l'approche utilisée, deux interprétations peuvent être adoptées. D'autre part, les liaisons Pb-O-Pb existent même à faible teneur en PbO. Ainsi, on peut considérer que ce rôle complexe du plomb ne peut pas être restreint à un seul scénario (soit modificateur, soit formateur). Il est plus convenable de parler de tendance que de rôle au sens strict. Ainsi, dans les verres PbO-SiO₂ je considère que le plomb est principalement modificateur de réseau, de la silice jusqu'à 60 mol% PbO et à moindre mesure formateur. Puis

au-delà de 60 mol% PbO, le plomb est principalement formateur de réseau et à moindre mesure modificateur. Au final, il faut préciser que la formation d'un verre au-delà de 60 mol% PbO est étroitement liée à l'existence d'un réseau silicaté qui n'est pas totalement dépolymérisé.

Références

- Alderman, O. L., Hannon, A. C., Holland, D., Feller, S., Lehr, G., Vitale, A. J., Hoppe, U., Zimmerman, M. V., Watenphul, A., 2013. Lone-pair distribution and plumbite network formation in high lead silicate glass, 80PbO· 20SiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(22), 8506-8519.
- Fayon, F., Bessada, C., Massiot, D., Farnan, I., Coutures, J. P., 1998. ²⁹Si and ²⁰⁷Pb NMR study of local order in lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 232, 403-408.
- Fayon, F., Landron, C., Sakurai, K., Bessada, C., Massiot, D., 1999. Pb²⁺ environment in lead silicate glasses probed by Pb-L_{III} edge XAFS and ²⁰⁷Pb NMR. *Journal of non-crystalline solids* 243, 39-44.
- Feller, S., Lodden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.L., Varsamis, C.P.E., Loannou, E., 2010. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 304-313.
- Hoppe, U., Kranold, R., Ghosh, A., Landron, C., Neufeind, J., Jóvári, P., 2003. Environments of lead cations in oxide glasses probed by X-ray diffraction. *Journal of non-crystalline solids*, 328(1), 146-156.
- Imaoka, M., Hasegawa, H., Yasui, I., 1986. X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO-SiO₂. *Journal of non-crystalline solids* 85(3), 393-412.
- Kohara, S., Ohno, H., Takata, M., Usuki, T., Morita, H., Suzuya, K., Akola, J., Pusztai, L., 2010. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume. *Physical Review B*, 82(13), 134209.
- Morikawa, H., Takagi, Y., Ohno, H., 1982. Structural analysis of 2PbO.SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 53, 173-182.
- Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., Seifert, F. A., 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist* 67, 686-695.
- Mysen, B.O., 1990. The role of aluminum in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems Li₂O–Al₂O₃–SiO₂, Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ and K₂O–Al₂O₃–SiO₂. *American Mineralogist* 75, 120–134.
- Ohno, H., Nagasaki, T., Igawa, N., Kawamura, H., 1991. Neutron irradiation effects of PbO-SiO₂ glasses. *Journal of Nuclear Materials* 179, 473-476.
- Petter, W., Harnik, A. B., Keppler, U., 1971. Die kristallstruktur von blei-barysilit, Pb₃Si₂O₇. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 133(1-6), 445-458.
- Rybicki, J., Rybicka, A., Witkowska, A., Bergmański, G., Di Cicco, A., Minicucci, M., Mancini, G., 2001. The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(43), 9781.

- Seifert, F. A., Mysen, B. O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAl}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *American Mineralogist* 67(7-8), 696-717.
- Warren, B. E., 1934. The diffraction of X-rays in glass. *Physical Review*, 45(10), 657.
- Witkowska, A., Rybicki, J., Di Cicco, A., 2005. Structure of partially reduced $x\text{PbO}$ ($1-x$) SiO_2 glasses: combined EXAFS and MD study. *Journal of non-crystalline solids*, 351(5), 380-393.
- Worrell, C. A., Henshall, T. (1978). Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(3), 283-299.
- Pan, Z., Morgan, S. H., & Long, B. H. (1995). Raman scattering cross-section and non-linear optical response of lead borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 185(1-2), 127-134.

IV. Etude des verres d'aluminosilicate de plomb (PbO-Al₂O₃-SiO₂)

L'étude portée sur les verres d'aluminosilicates de plomb va être présentée en trois parties, selon la composition chimique. Les compositions étudiées dans chaque partie ont été entourées par un cercle dans la **Figure IV-1** pour mieux les cerner. La première partie (**Figure IV-1, A**), qu'on nommera joint 50, correspond à une substitution Al/Pb à teneur constante en silice à 50 mol%. Ceci permet d'obtenir des informations sur l'effet de la substitution Al/Pb sur les propriétés rhéologiques et structurales des verres d'aluminosilicate de plomb. En ce qui concerne les deuxième et la troisième parties (**Figure IV-1, B et C**) et par analogie aux études réalisées sur les aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux (McMillan et al., 1982; Mysen, 1990 ; Neuville et Mysen, 1996 , Le Losq et al., 2014 ; etc.), on les a nommées, respectivement, joint ($R = \text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$) et joint ($R = \text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$) d'aluminosilicate de plomb. À travers ces compositions, on va suivre l'effet de la substitution Al/Si.

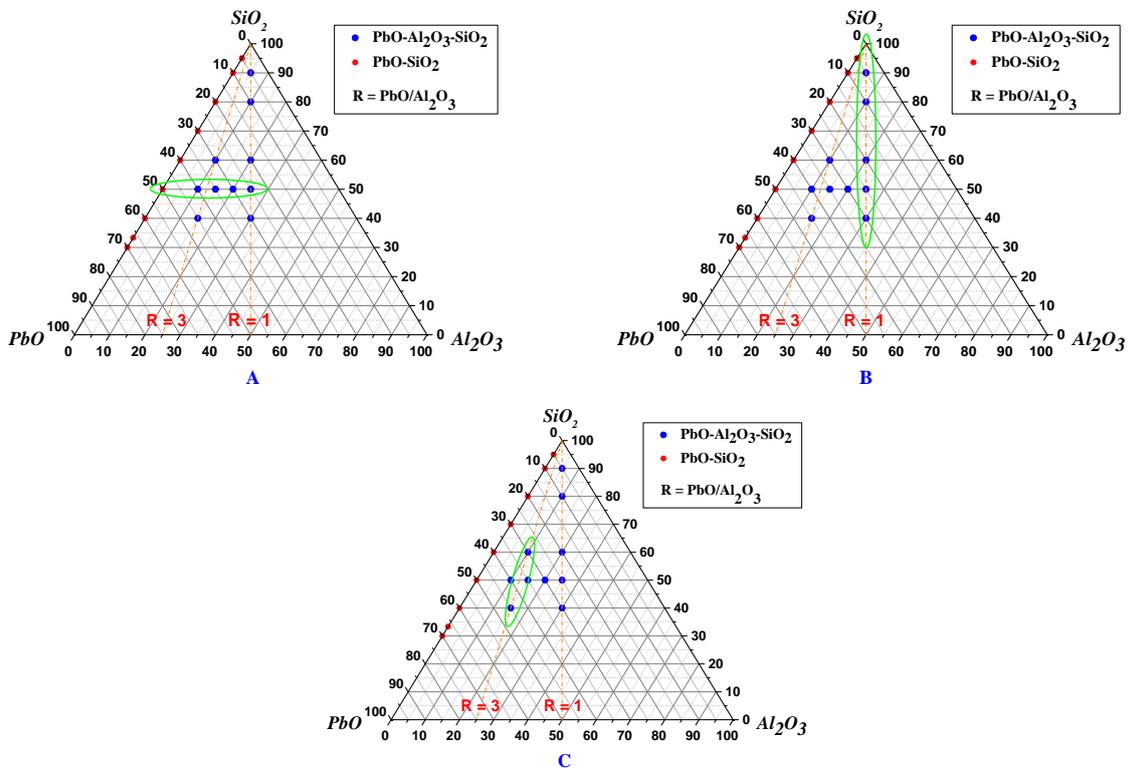


Figure IV-1 : Compositions étudiées dans le diagramme PbO-Al₂O₃-SiO₂. Les points en bleu représentent les compositions nominales en mol%.

IV.1 Etudes des compositions du joint (R=1)

IV.1.1 Densité et volume molaire

Les densités des verres étudiés, analysées après synthèse, sont reportées dans le **Tableau II-1** (Chapitre II). Les densités et les volumes molaires des différents verres ont été tracés en fonction de la teneur en silice et présentés dans la **Figure IV-2**. À partir de cette figure et hormis le verre PA50.25, on observe une augmentation presque linéaire de la densité et du volume molaire avec la diminution de la teneur en silice (augmentation d'alumine et du plomb). En effet, la densité augmente linéairement de 2.2 pour SiO_2 jusqu'à 4.2 pour PA40.30. De la même manière, on observe une augmentation presque linéaire du volume molaire de $27.3 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour SiO_2 jusqu'à $28.15 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour PA40.30. On tient à mentionner ici que, parmi les verres synthétisés, le verre PA50.25 était le plus difficile à obtenir, car il cristallise rapidement. En effet, la composition chimique de ce verre a été déterminée une première fois après la première fusion, mais n'a pas été vérifiée après. Ce verre a été trempé et broyé plusieurs fois, et à chaque fusion j'ai observé une volatilisation importante du plomb. Le verre final est transparent mais n'est pas totalement homogène. Donc, la densité et le V_m du verre PA50.25 devrait indiquer une modification de la composition chimique de ce verre.

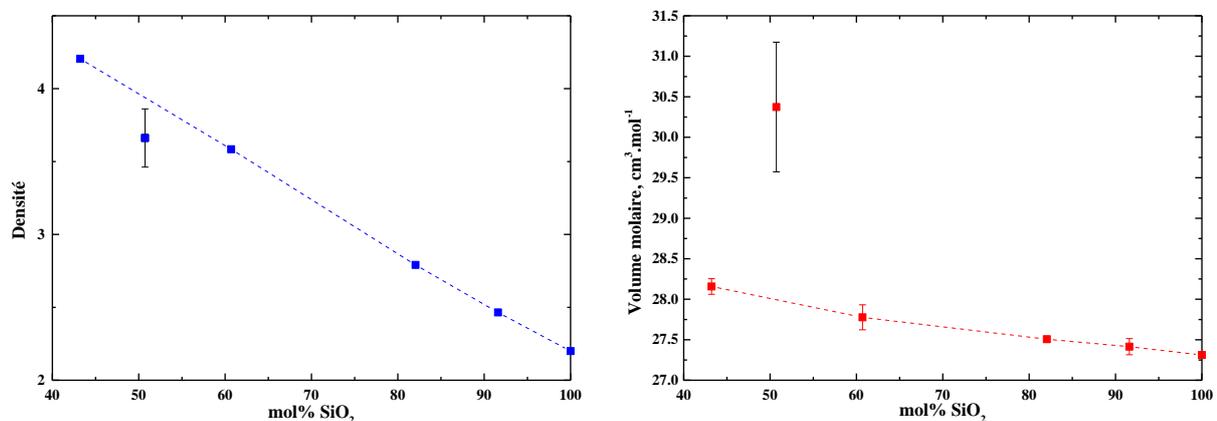


Figure IV-2 : Densités et volumes molaires des verres PA90.05, PA80.10, PA60.20, PA50.25 et PA40.30, reportés en fonction de mol% SiO_2 .

Les densités des verres d'aluminosilicates de plomb (PAS) le long du joint (R=1) sont plus importantes que les densités des verres d'aluminosilicates de sodium le long du joint (R=1) (Le Losq, 2012, thèse). De la même manière, les densités des verres PAS sont plus importantes que les densités de verres d'aluminosilicates de strontium (Novikov et al, 2017). Ceci indique la dépendance de la densité par rapport à la masse du cation métallique dans les

verres aluminosilicatés (Doweidar, 1998, 2017). D'autre part, comme on va le voir par la suite, l'augmentation du volume molaire montre une insertion de l'aluminium dans le réseau silicaté en tant que formateur de réseau.

IV.1.2 Viscosité et transition vitreuse

Les viscosités des verres PA80.10, PA60.20 et PA40.30 sont présentées dans la **Figure IV-3a**. Les données de viscosité de ces verres ainsi que des autres verres évoqués dans ce chapitre, sont reportées en **ANNEXE.II**.

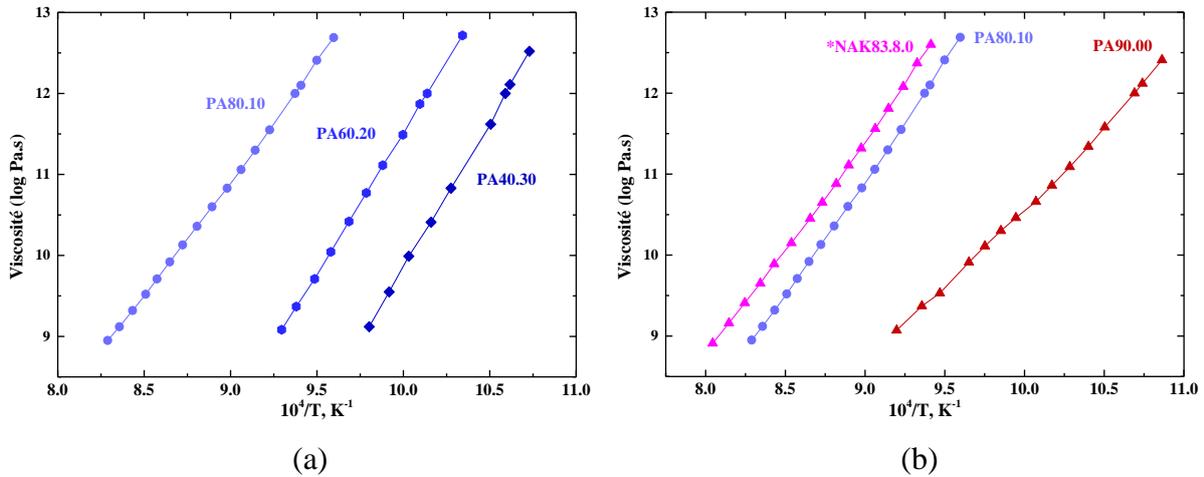


Figure IV-3 : Viscosité (log Pa.s) en fonction de l'inverse de la température, a) le long du joint 1 pour les verres PA80.10, PA60.20 et PA40.30 ; b) PA80.10 et PA90.00 (cette étude), *NAK83.8.0 (Le Losq et Neuville, 2013).

Les données de viscosité ont été fittées à l'aide de l'équation de Tamman-Vogel-Fulcher « TVF », $\log \eta = A + B/(T-T_1)$, afin de déterminer la température de transition vitreuse (en considérant T_{gvis} la température à laquelle la viscosité vaut $\eta = 10^{12}$ Pa.s). Les paramètres de cette équation ainsi que les températures de transition vitreuses obtenues via la viscosité et par l'analyse thermique différentielle (ATD), sont répertoriés dans le **Tableau IV-1**. Ce tableau regroupe aussi les paramètres TVF et les T_g des autres verres d'aluminosilicates de plomb.

Tableau IV-1 : Paramètres de l'équation TVF (A , B , T_1 et σ la déviation du modèle TVF) et les températures de transition vitreuse T_{gvis} et T_{gATD} (mesuré avec une rampe de 5K/min).

Produit	A	B	T_1	σ	$T_{gvis}(K)$	$T_{gATD}(K)$
PA90.05	-	-	-	-	-	1175
PA80.10	-4.8424	10615	436.6	0.01	1066.9	1073
PA60.20	-12.1	15674	336	0.01	986.4	996.5
PA40.30	-16.351	19325	262.2	0.03	943.8	956.9
PA60.10	-	-	-	-	-	876.6
PA40.15	-	-	-	-	-	818.5
PA50.10	-19.639	17248	249.8	0.03	794.9	805.2
PA50.15	-	-	-	-	-	856.8
PA50.20	-8.8176	9366.7	468	0.02	917.9	932
PA50.25	-	-	-	-	-	1002.8

À partir de la **Figure IV-3a**, on constate que la viscosité du verre PA80.10 est la plus élevée. En augmentant la teneur en $PbAl_2O_4$, on a une diminution importante de la viscosité. Cette diminution est confirmée par une différence à T_g de l'ordre de (122 K) entre le verre PA80.10 et le verre PA40.30. Cependant, cette différence entre le verre PA80.10 et le verre PA40.30 reste inférieure à la différence entre le verre PA80.00 et le verre PA40.00 dont la T_g est de 220 K (voir Fig.2, Chapitre III.2). Ce résultat indique que, quand il est introduit dans les verres de silicate de plomb, l'aluminium polymérise le réseau. Cette polymérisation peut être confirmée à travers la comparaison des courbes de viscosité des verres PA90.00 et PA80.10 (**Figure IV-3b**). Dans la **Figure IV-3b**, on constate que la viscosité du verre PA80.10 est plus importante que celle du verre PA90.00 (sans alumine). Cette augmentation de viscosité est accompagnée par une diminution du comportement non-Arrhenian. Dans la **Figure IV-3b**, on a reporté les données de viscosité du verre d'aluminosilicate de sodium NAK83.8.0 d'après Le Losq et Neuville (2013). En sachant que, la teneur de silice dans le verre PA80.10 est de 82 mol% (sensiblement la même que dans l'échantillon NAK83.8.0 qui a 83 mol% de silice), on peut dire que le réseau des verres d'aluminosilicate de sodium est plus polymérisé que celui des verres d'aluminosilicate de plomb. Ce résultat est encore mieux visible avec l'évolution de la température de transition vitreuse (**Figure IV-4**). Dans la **Figure IV-4**, on a ajouté les T_g de deux verres d'aluminosilicates de sodium (NAK83.8.0 (Le Losq et Neuville 2013), NA75.12 (Le Losq et al., 2014)) et la T_g du verre d'aluminosilicate de strontium SA75.12 (Novikov et al., 2017). Les chiffres dans les noms des verres correspondent, respectivement, à la teneur de la silice et de l'alumine en mol%, la teneur en oxyde métallique s'obtient par soustraction. Le 0 dans NAK83.8.0 correspond à la teneur du potassium (Le Losq et Neuville, 2013).

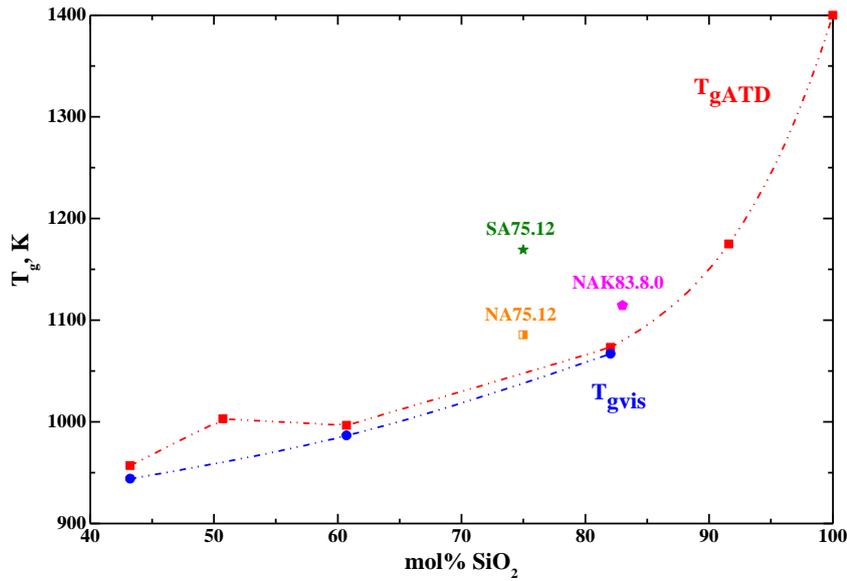


Figure IV-4 : Evolution de la température de transition vitreuse (T_{gvis} et T_{gATD}) en fonction de mol% SiO₂. NAK83.8.0 (Le Losq et Neuville 2013), NA75.12 (Le Losq et al., 2014) et SA75.12 (Novikov et al., 2017).

À partir de cette figure, on observe une décroissance du T_g de l'ordre de 404 K entre 100 et 60 mol% SiO₂. Puis, on observe une légère augmentation à 50 mol% SiO₂ où on atteint 1002 K (pour la T_g obtenue par ATD), avant de diminuer encore et atteindre 956 K à 43 mol% SiO₂. L'augmentation de T_g à 50 mol% SiO₂ (PA50.25) peut être corrélée aux données de densité et de volume molaire et confirmer ainsi qu'il y a une modification dans la composition chimique du verre PA50.25. Par ailleurs, on observe que les T_g des verres d'aluminosilicate de plomb, le long du joint (R=1), sont inférieures aux T_g des verres NAK83.8.0 (Le Losq et Neuville 2013), NA75.12 (Le Losq et al., 2014) et SA75.12 (Novikov et al., 2017). Ceci est en accord avec les données de viscosité présentées dans la Figure IV-3b. Il est intéressant de voir que les T_g des verres (NAS) sont supérieures à celles des verres (PAS), alors que les T_g des verres binaires (Na₂O-SiO₂) sont inférieures à celles des verres binaires (PbO-SiO₂) (voir Chapitre III-2 Fig.3-article). Afin de comprendre ces évolutions, une approche structurale via la spectroscopie Raman a été effectuée le long du joint (R=1).

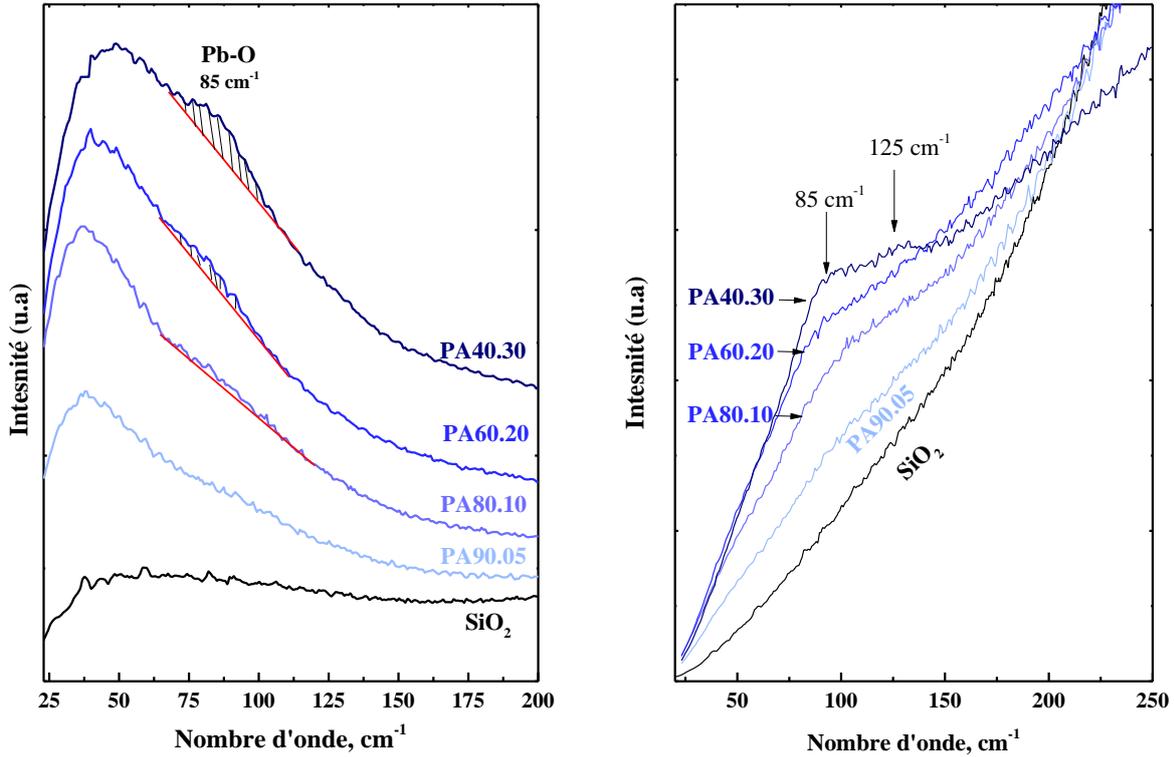
Au vu des résultats obtenus, le spectre Raman du verre PA50.25 ne sera pas présenté dans le reste du manuscrit. Le spectre Raman de ce verre est reporté en ANNEXE.II.

IV.1.3 Spectroscopie Raman

a) Description des spectres

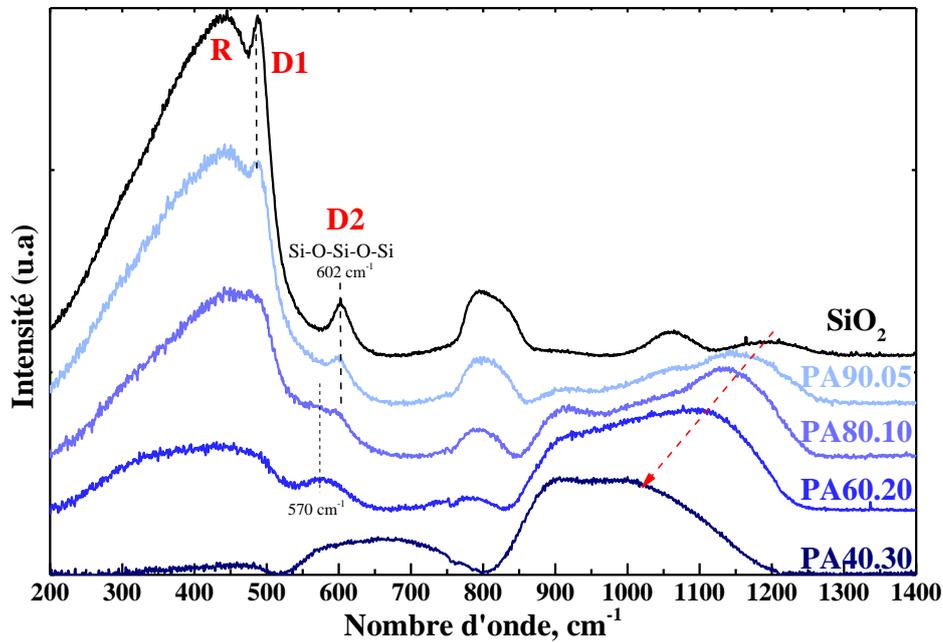
Les spectres Raman normalisés à l'aire des verres PAS (joint (R=1)) sont reportés dans la **Figure IV-5**. Afin de bien visualiser les différentes parties des spectres, la première partie (entre 20 et 200 cm^{-1}) ainsi que la deuxième partie (entre 200 et 1400 cm^{-1}), ont été présentées séparément dans la **Figure IV-5**. Ces parties ont été présentées séparément car l'ensemble des spectres est dominé par la partie basse fréquence, lorsque les spectres ne sont pas corrigés du terme lié à l'excitation de la longueur d'onde. Les spectres montrent un changement important d'aspect général en fonction de la diminution de la teneur en silice. Pour bien décrire ces changements, il est plus judicieux de décomposer les spectres en quatre parties: une première partie à très basse fréquence (20-200 cm^{-1}), une deuxième partie à basse fréquence (200-600 cm^{-1}), une troisième partie à fréquence intermédiaire (600-800 cm^{-1}) et une quatrième partie à haute fréquence (800-1250 cm^{-1}). Cette décomposition permet de mieux appréhender les changements survenus dans les différentes parties.

Dans la première partie des spectres (Figure IV-5a), on observe le pic boson vers 45 cm^{-1} . Le pic boson est considéré comme caractéristique des matériaux amorphes. Il est généralement attribué à des modes de vibration relatifs à des mouvements rotatifs des tétraèdres SiO_4 le long des arrangements tétraédriques du réseau (Buchenau et al., 1986 ; Hehlen et al., 2000, 2002; Courtens et al., 2001). D'autre part, on observe l'apparition d'un épaulement à 85 cm^{-1} pour le spectre du verre PA90.05. Avec l'augmentation de la teneur du plomb et de l'alumine, on observe une augmentation en intensité de cet épaulement à 85 cm^{-1} (partie hachurée sur les spectres). Afin de vérifier que cet épaulement à 85 cm^{-1} est réel et qu'il n'est pas lié à la fréquence excitatrice, j'ai appliqué la correction de Long sur ces spectres (Long, 1977 ; Seifert et al., 1982 ; Neuville et Mysen, 1996). La partie à très basse fréquence des spectres corrigés et normalisés à l'aire, est présentée dans la **Figure IV-5c**. Dans cette figure, aucune soustraction de ligne de base n'a été effectuée. Dans la **Figure IV-5c**, on observe bien une augmentation de l'intensité de l'épaulement à 85 cm^{-1} en fonction de l'augmentation de la teneur du plomb et de l'alumine. Pour le verre PA40.30, on observe même un deuxième épaulement à 125 cm^{-1} .



(a)

(c)



(b)

Figure IV-5 : a et b) Spectres Raman normalisés à l'aire des verres d'aluminosilicate de plomb (joint (1)). a) Partie à très basse fréquence des spectres décalés ; b) spectres Raman entre 200 et 1400 cm^{-1} , la flèche rouge indique le déplacement vers les basses fréquences du sommet de l'enveloppe à haute fréquence. c) Partie à très basse fréquence des spectres corrigés normalisés à l'aire.

Dans la deuxième partie des spectres entre 200 et 600 cm⁻¹ (Figure IV-5b), on observe une diminution importante du massif autour de 450 cm⁻¹ contenant la bande *R* et le pic *D1*, ainsi que la diminution du pic *D2* situé à 602 cm⁻¹. Dans le spectre Raman du verre de silice, la bande *R*, le pic *D1* et le pic *D2* ont été attribués à des mouvements d'atomes d'oxygène dans des anneaux à cinq tétraèdres ou plus, à quatre tétraèdres et à trois tétraèdres respectivement (Sharma et al., 1981, 1985; Galeener 1982a, 1982b; Neuville et al. 2014). Dans la **Figure IV-5b**, on observe que l'intensité de ces pics diminue de façon simultanée avec l'incorporation du plomb et de l'aluminium dans le verre PA90.05. Ce comportement est similaire à celui observé dans les verres binaires PbO-SiO₂ lors de l'incorporation du plomb (Chapitre III.2, article). En diminuant la teneur en silice de 20 mol% (verre PA80.10), on observe une fusion de la bande *R* et du pic *D1* pour former une large bande à 470 cm⁻¹. De la même manière, sur le spectre du verre PA80.10, le pic *D2* devient moins prononcé et on observe l'apparition d'un épaulement à 570 cm⁻¹. En dessous du verre PA80.10 (composition PA60.20 et PA40.30), le pic *D2* disparaît. Cependant, l'épaulement à 570 cm⁻¹ se transforme en un pic pour la composition PA60.20. Ce pic est généralement attribué à des vibrations d'anneaux à trois tétraèdres dans le réseau aluminosilicaté (McMillan et Piriou 1983, Novikov et al, 2017). Sur le spectre du verre PA40.30, on n'observe plus le pic à 570 cm⁻¹, mais on observe la formation d'une large bosse située entre 540 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹. À première vue, la formation d'une bosse pour PA40.30 laisse penser à un défaut lors de l'acquisition du spectre Raman. Cependant, plusieurs acquisitions ont été effectuées et on obtient toujours le même spectre. Cette forme de bosse pourrait contenir différentes contributions de liaisons T-O-T (T = Si, Al)

La troisième partie entre 600 et 800 cm⁻¹ est dominée par le pic à 800 cm⁻¹. Dans le spectre de la silice, ce pic est attribué à des étirements de liaisons Si-O impliquant des mouvements perpendiculaires de l'oxygène dans les liaisons Si-O-Si plan (McMillan et al., 1994). Avec l'augmentation du rapport Al/(Al+Si) le long du joint (R=1), on observe une diminution en intensité et un déplacement de ce pic vers les basses fréquences.

Dans la quatrième partie (enveloppe à haute fréquence), on observe une augmentation en intensité de l'enveloppe et un déplacement vers les basses fréquences en fonction de l'augmentation de la teneur de PbAl₂O₄. Afin de mieux comprendre cette évolution, on a superposé successivement l'enveloppe de chaque spectre (pour 2 ou 3 verres) dans la **Figure IV-6**.

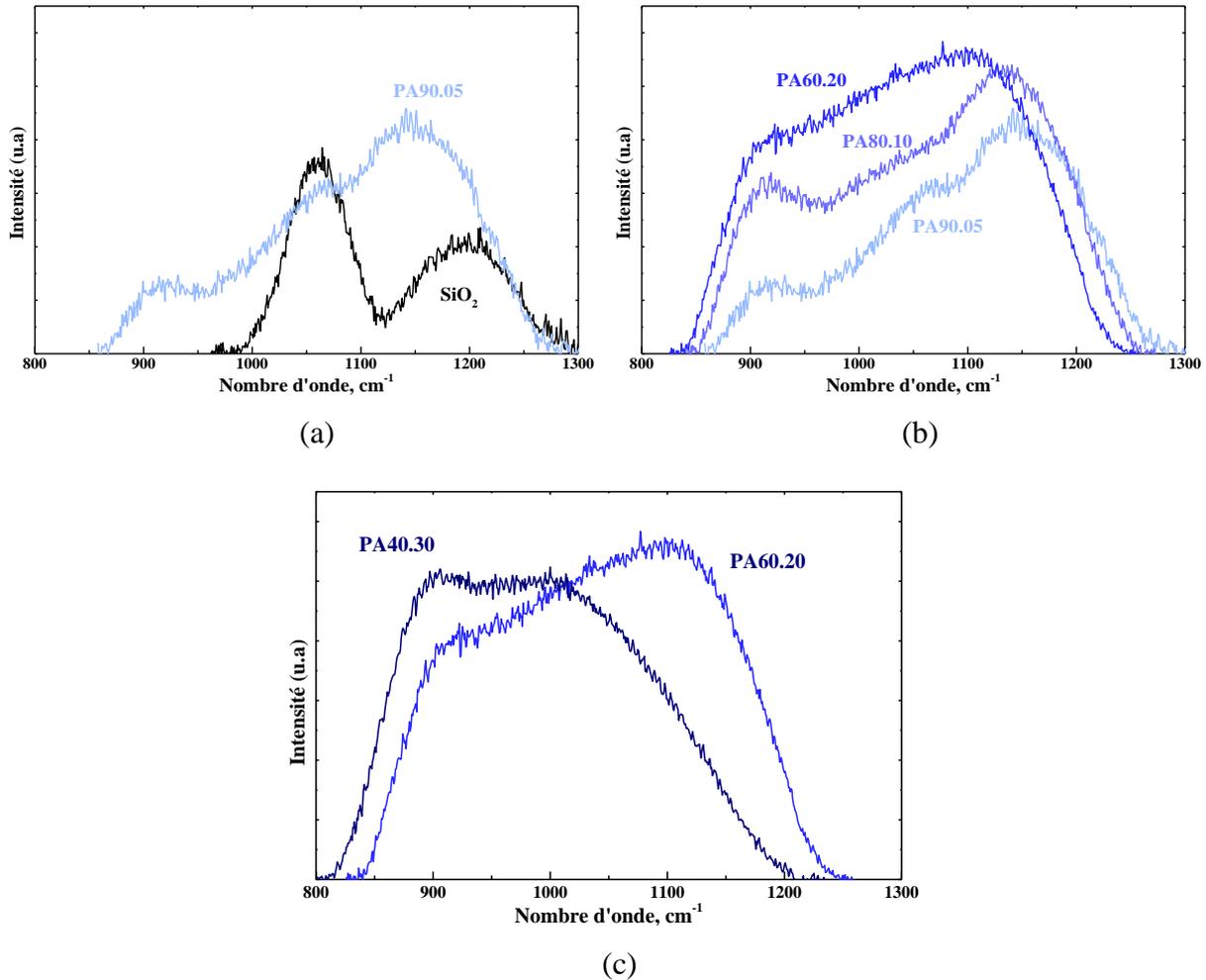


Figure IV-6 : a, b et c) Superposition de l'enveloppe (800-1300 cm⁻¹) des verres SiO₂ PA90.05, PA80.10, PA60.20 et PA40.30.

Dans la **Figure IV-6a**, on constate un changement très important dans l'enveloppe du verre PA90.05 par rapport à la silice. En effet, avec l'incorporation du plomb et de l'aluminium, on observe une transformation des deux bandes à 1050 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ dans le spectre de SiO₂ en une large enveloppe, situé de 850 cm⁻¹ à 1300 cm⁻¹. L'enveloppe du verre PA90.05 contient trois sommets : un premier à 920 cm⁻¹, un deuxième à 1050 cm⁻¹ et un troisième à 1150 cm⁻¹. En augmentant la teneur de PbAl₂O₄ (**Figure IV-6b**), on observe une conservation de l'allure du spectre PA90.05 dans le spectre du verre PA80.10, mais, on observe une augmentation d'intensité et un léger déplacement de l'enveloppe vers les basses fréquences. Pour le verre PA60.20, on perd l'allure à trois bandes et on obtient une forme « trapézoïdale » avec un sommet à 1120 cm⁻¹ et un sommet à 900 cm⁻¹. Cependant, on observe toujours une augmentation d'intensité et un léger déplacement vers les basses fréquences. Le changement d'allure de l'enveloppe ainsi que le déplacement vers les basses

fréquences, continuent encore dans le verre PA40.30 (**Figure IV-6c**). Pour mieux comprendre ces différents changements, cette enveloppe a été déconvoluée en bande gaussienne et en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés et le caractère aléatoire du résiduel (Seifert et al., 1982 ; Mysen et al., 1982; Mysen, 1990) (voir Chapitre III.2).

b) Déconvolution de l'enveloppe (800-1250 cm^{-1})

Dans des travaux antérieurs (Neuville et Mysen., 1996 ; Le losq et Neuville., 2013; Novikov et al., 2017) sur des verres d'aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux (joint (R=1)), les auteurs, ont effectué une déconvolution des spectres en trois bandes gaussiennes. Il m'a été impossible de déconvoluer l'enveloppe à hautes fréquences des spectres Raman des verres PAS (joint (R=1)), en trois bandes gaussiennes (**Figure IV-7**).

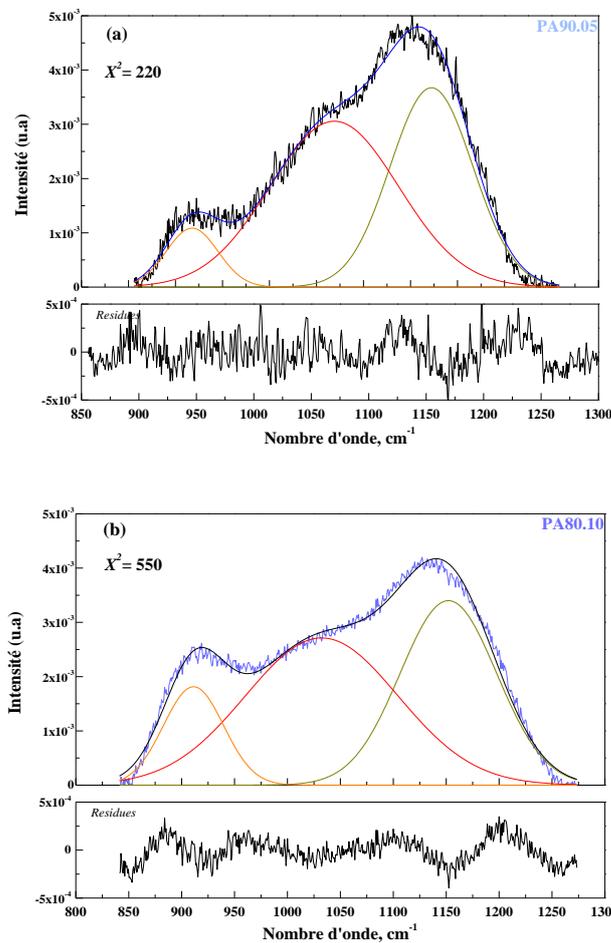


Figure IV-7 : Déconvolution en trois gaussiennes de la région (800-1250 cm^{-1}) des spectres Raman, normalisés à l'aire des verres PA90.05 (a) et PA80.10 (b). X^2 , chi-carré.

À partir de cette figure, en effectuant une déconvolution à trois bandes, on constate une augmentation du chi-carré de 220 à 550 entre PA90.05 et PA80.10. De plus, la bande au

milieu présente une largeur à mi-hauteur très importante (FWHM = 170). Ainsi, il a été nécessaire d'ajouter d'autres bandes. La meilleure déconvolution obtenue pour ces verres est en cinq bandes gaussiennes. Les déconvolutions de l'enveloppe à haute fréquence des verres PAS (joint (R=1)), sont reportées dans la **Figure IV-8**.

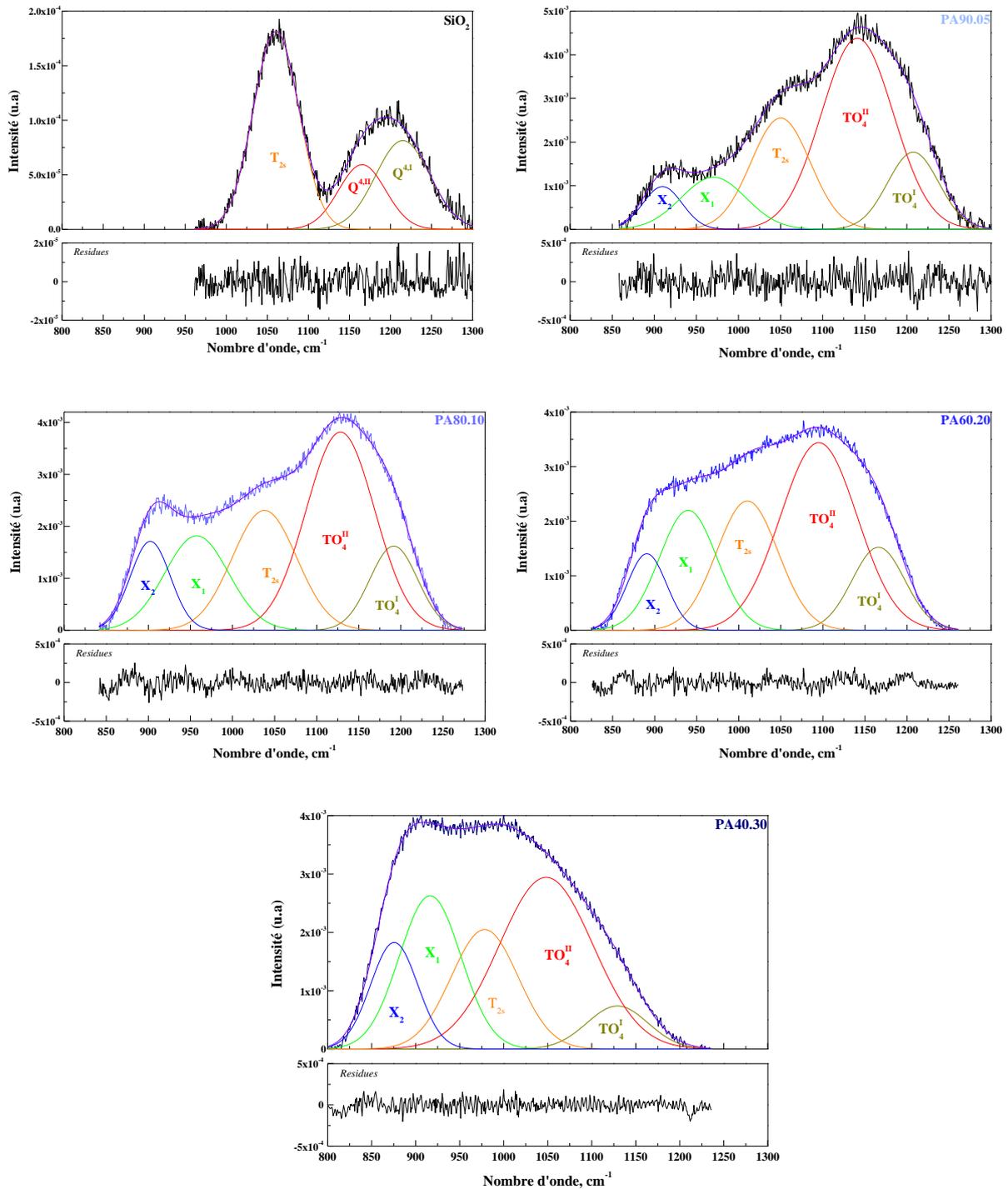


Figure IV-8 : Déconvolution de la région 800-1300 cm⁻¹ des spectres Raman, normalisés à l'aire, des verres de SiO₂, PA90.05, PA80.10, PA60.20 et PA40.30.

La description de l'allure générale de l'enveloppe à haute fréquence a été effectuée précédemment. On va seulement signaler le déplacement de l'enveloppe vers les basses fréquences. En effet, pour le spectre du verre PA90.05, l'enveloppe se situe entre 860 et 1300 cm^{-1} . Pour le verre PA40.30, l'enveloppe se situe entre 800 et 1220 cm^{-1} .

Dans la **Figure IV-8**, on peut voir que l'enveloppe du verre PA90.05 a été déconvoluée en cinq bandes, centrées respectivement, à 910, 970, 1050, 1140 et 1200 cm^{-1} . Les trois bandes à 1050, 1145 et 1200 cm^{-1} , dans le spectre du verre PA90.05, sont similaires à celles observées sur le spectre du verre de silice (**Figure IV-8**). Ces trois bandes ont aussi été observées dans des verres d'aluminosilicate alcalins et alcalino-terreux (tectosilicates) (Neuvillle et Mysen., 1996 ; Le Losq et Neuvillle, 2013; Le Losq et al., 2014 ; Novikov et al., 2017). Ces trois bandes sont attribuées à des espèces tétraédriques totalement polymérisées. Les deux bandes à 1140 et 1200 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations d'unités tétraédriques complètement polymérisées (Q^4), ayant des angles T-O-T différents (avec T = Si, Al) (Seifert et al., 1982). D'après Seifert et al. (1982), la bande à plus hautes fréquences, nommée $Q^{4,I}$, provient d'unités Q^4 ayant des angles T-O-T plus grands que la bande à fréquence inférieure, nommée $Q^{4,II}$. Par analogie aux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ de Seifert et al. (1982), on va nommer les bandes à 1140 et 1200 cm^{-1} , respectivement, TO_4^{II} et TO_4^I (avec T= Si, Al). La troisième bande à 1050 cm^{-1} a été observée dans le verre de la silice, les verres de silicates et d'aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux (Mysen et al., 1982 ; McMillan, 1984 ; Neuvillle et Mysen, 1996). Cette bande a été également observée dans les verres de silicates de plomb (voir Chapitre III.2). Le Losq et Neuvillle (2013) suggèrent que cette bande pourrait provenir d'étirements T_{2s} (mode de vibrations du tétraèdre TO_4). Dans ce chapitre, on va utiliser la même notation que Le Losq et Neuvillle (2013) pour le pic à 1050 cm^{-1} . Pour les deux autres bandes à 970 et 910 cm^{-1} , on va les nommer pour l'instant, respectivement (X_1) et (X_2).

Dans la **Figure IV-8**, avec l'augmentation de la teneur de PbAl_2O_4 , on observe que l'intensité des espèces TO_4^{II} et TO_4^I diminue légèrement entre PA90.05 et PA60.20. Pour PA40.30, cette diminution devient plus importante. À l'inverse, entre PA90.05 et PA60.20, on observe une augmentation progressive de l'intensité des bandes (X_1) et (X_2) et qui devient plus importante pour PA40.30.

Afin de bien visualiser l'évolution des différentes bandes en fonction de la composition chimique, les fréquences de chaque bande ont été reportées en fonction de la teneur en silice dans la **Figure IV-9a**. Dans la **Figure IV-9b**, on présente les variations

relatives des aires des bandes des espèces TO_4 (TO_4^{II} , TO_4^I et T_{2s}) et les bandes (X_1) et (X_2), en fonction de la teneur en silice. Les différentes données de la déconvolution sont reportées en ANNEXE.II.

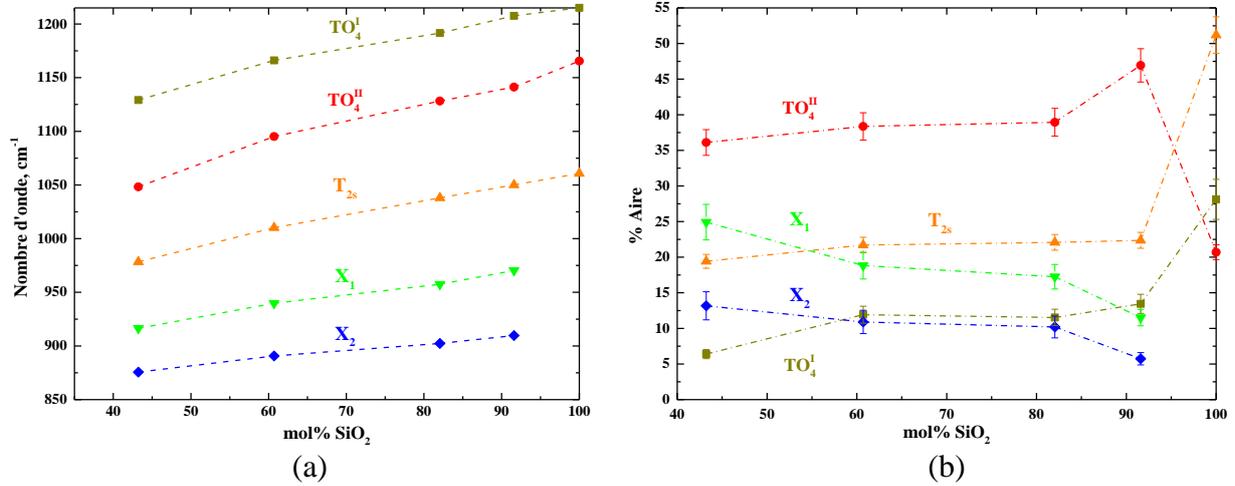


Figure IV-9 : a) Nombre d'onde (cm^{-1}) et b) % d'aire des bandes Raman, en fonction de mol% SiO_2 le long du joint (I).

À partir de la **Figure IV-9a**, on confirme les observations décrites plus haut. En effet, avec l'augmentation des teneurs en PbO et Al_2O_3 , on observe un déplacement vers les basses fréquences de toutes les bandes. Ce déplacement va être plus détaillé dans la discussion qui va suivre. Dans la **Figure IV-9b**, entre 100 et 90 mol% SiO_2 , on observe une augmentation des espèces TO_4^{II} et une diminution des espèces T_{2s} et TO_4^I . Entre 90 et 60 mol% SiO_2 on observe une diminution progressive des espèces TO_4 . Cette diminution devient plus importante à 43 mol% SiO_2 . À l'inverse, on observe que les proportions des bandes (X_1) et (X_2), augmentent progressivement de 92 mol% SiO_2 à 60 mol% SiO_2 et cette augmentation devient plus importante pour le verre à 43 mol% SiO_2 .

IV.1.4 Discussion

On va commencer la discussion avec les derniers résultats présentés, c'est-à-dire, les données de la déconvolution des spectres Raman.

Dans les études effectuées sur les verres d'aluminosilicate alcalins et alcalino-terreux, le joint ($R=1$) est communément appelé joint tectosilicate (Seifert et al., 1982; Neuville et Mysen, 1996; Neuville et al., 2004a, 2004b, 2008a; Le Losq et Neuville, 2013 ; Le Losq et al., 2014 ; Novikov et al., 2017). Dans ce joint tectosilicate, à faible ou à basse teneur de silice, le réseau vitreux devrait être totalement polymérisé et constitué uniquement d'unités

tétraédriques TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), liées entre elles par des BO. Dans notre cas (**Figure IV-8**), il m'a été impossible de déconvoluer l'enveloppe à hautes fréquences en trois bandes. Ainsi, j'ai utilisé cinq bandes. Ces cinq bandes, présentent un déplacement continu vers les basses fréquences. Le déplacement continu des trois bandes TO_4^{II} , TO_4^I et T_{2s} vers les basses fréquences (**Figure IV-9a**) est en accord avec les études citées au-dessus. Ce déplacement pourrait être assimilé à la substitution Al/Si comme proposé dans des travaux antérieurs (Neuville et Mysen., 1996 ; Le Losq et Neuville, 2013; Le Losq et al., 2014 ; Novikov et al., 2017). Les cinq bandes de déconvolution ne peuvent pas être toutes attribuées à des espèces TO_4 . Ainsi, se pose la question sur les deux bandes (X_1) et (X_2) dans les verres d'aluminosilicate de plomb. Ces deux bandes (X_1) et (X_2) devraient a priori être attribuées différemment.

Dans les différentes études Raman sur le joint tectosilicate (joint ($R=1$)), citées auparavant, on ne révèle pas la présence d'un pic qui serait lié à des espèces tétraédriques moins polymérisées. Cependant, l'existence d'oxygènes non-pontants (NBO) dans les verres situés sur le joint tectosilicate, a déjà été évoquée par différents auteurs, généralement pour des tectosilicates d'alcalino-terreux, en particulier des aluminosilicates de calcium (CAS) (Stebbins et Xu., 1997 ; Allwardt et al., 2003 ; Neuville et al., 2004a). Stebbins et Xu (1997) estiment que la proportion des NBO dans l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) est de 5%. Neuville et al. (2004a) indiquent que la présence des ^VAl à hauteur de 7% dans les tectosilicates CAS, pourrait expliquer la présence des NBO dans ces verres. La présence des ^VAl a aussi été révélée dans des verres de tectosilicate de magnésium (MAS) (Neuville et al., 2008a) et des verres de tectosilicate de strontium (SAS) (Novikov et al., 2017). Toutes les études référencées ici concernent des verres d'aluminosilicate alcalins et alcalino-terreux.

Dans les verres binaires, les alcalins et les alcalino-terreux ne sont que des modificateurs de réseau. Dans les tectosilicates alcalins et alcalino-terreux, ils sont des compensateurs de charge. On a vu dans le chapitre précédent (Chapitre III) ainsi que dans l'état de l'art (Chapitre I), que le rôle du plomb dans les verres binaires (PbO-SiO_2) est déjà complexe. Il peut être, selon la composition chimique, soit modificateur soit formateur soit les deux à la fois. Le rôle du plomb ne peut pas être assimilé aux deux extrêmes (formateur comme SiO_2 ou modificateur comme Na_2O). A partir des données et résultats de ce travail de thèse, je pense que, dans les verres PbO-SiO_2 , le plomb peut former des liaisons covalentes (Pb-O-Pb) et des liaisons ioniques (Pb-O^-) indépendamment de sa teneur. De la même manière, la distribution du plomb dans le réseau silicaté serait hétérogène à faible teneur et

devient plus homogène à forte teneur (voir état de l'art, Chapitre I). Donc, il est difficile de dire que ce rôle complexe du plomb dans un verre binaire devient plus simple dans un verre d'aluminosilicates (joint (R=1)) où il ne serait que compensateur de charge.

D'autre part, dans la partie à très basse fréquence (**Figure IV-5a et c**), on observe l'apparition d'un épaulement vers 85 cm^{-1} . Cet épaulement présente une augmentation d'intensité et un déplacement vers les hautes fréquences en fonction de l'augmentation de la teneur en PbO et Al_2O_3 . De plus, dans le spectre du verre PA40.30 (**Figure IV-5c**), on observe l'apparition d'un deuxième épaulement à 125 cm^{-1} . Ces épaulements à 85 cm^{-1} et 125 cm^{-1} peuvent être assimilés à des vibrations de liaison Pb-O comme évoqué dans le chapitre précédent. Pour les verres d'aluminosilicate de plomb, les vibrations à très basses fréquences doivent indiquer le rôle joué par le plomb. En effet, si je ne tiens pas compte de ces vibrations dans les verres PAS, alors il faudrait les ignorer même dans les verres binaires (PbO-SiO₂). De plus, on a vu que sur les spectres Raman des verres d'aluminate de plomb, la vibration de la liaison Pb-O-Pb est autour de 125 cm^{-1} (Barney et al., 2007, voir Chapitre I, Figure I-14). Ceci confirme que le rôle du plomb sur le joint (R=1) est différent des alcalins et les alcalino-terreux.

Je suppose que les différents changements évoqués ci-dessus, ne peuvent pas être liés seulement à la substitution Si/Al. Je pense que le rôle du plomb dans les verres d'aluminosilicates (joint (R=1)) ne se limite pas à la compensation de charge. Outre son rôle de compensateur de charge, le plomb va modifier la structure du réseau pour produire des NBO. Cependant, ces NBO peuvent aussi venir d'espèces ^VAl. Donc, le plus pertinent est d'attribuer les deux bandes (X_1) et (X_2) à des espèces T-NBO. Pour des raisons pratiques et pour utiliser la même notation dans les joints (à 50 mol% SiO₂) et le joint (R=3), je vais nommer les deux bandes (X_1) et (X_2), respectivement “ Q^3 ” et “ Q^2 ”. En l'état actuel des connaissances sur les verres d'aluminosilicate de plomb et au vu des résultats obtenus, je pense que la présence d'espèces tétraédriques dépolymérisées pourrait expliquer les données de viscosité et les valeurs de T_g des verres PAS qui sont plus faibles que celles des verres NAS (**Figure IV-3b et Figure IV-3b**).

Enfin, en comparant les valeurs de T_g des aluminosilicates de plomb le long du joint (R=1) avec celles des verres CAS et MAS (**Figure IV-10**), on peut voir clairement que les T_g des verres PAS sont inférieures aux T_g des verres CAS et MAS.

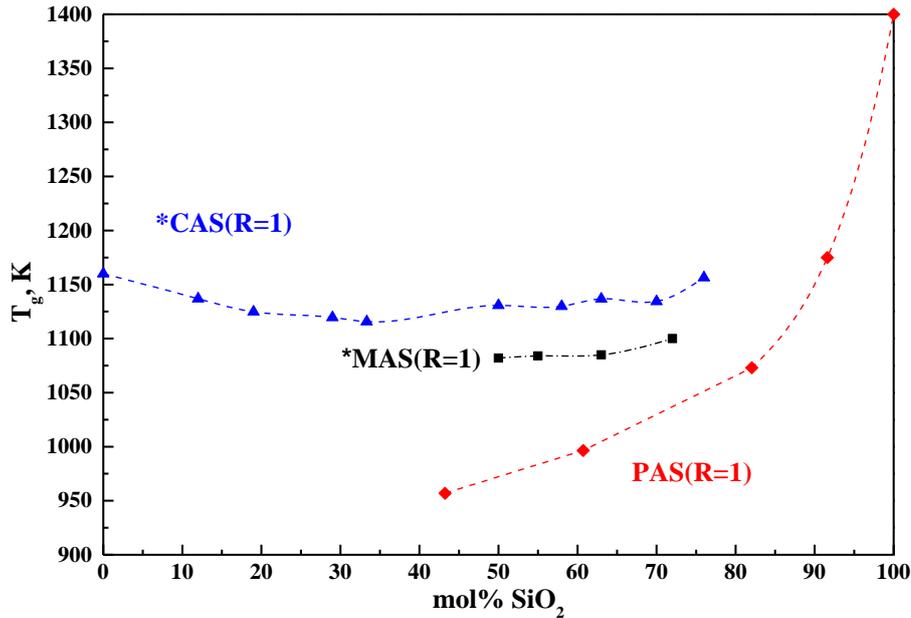


Figure IV-10 : Variation de la température de transition vitreuse le long du joint (1) des aluminosilicates de calcium (CAS), de magnésium (MAS) et de plomb (PAS). Les données de *MAS et *CAS sont de (Neuville, 1992 et Neuville et al., 2004).

A partir de cette figure on peut supposer que les NBO dans les verres PAS sont plus importants que dans les verres CAS et MAS. Ainsi, avec une proportion importante de NBO et la présence d'espèces tétraédriques dépolymérisées, on peut supposer que la structure des verres PAS est plus désordonnée que la structure des verres CAS et MAS. D'après Stebbins (2016), un système aluminosilicaté plus désordonné offre plus de facilité à la formation de liaisons Al-O-Al au sein du réseau vitreux, par conséquent il y aurait plus de facilité pour former des liaisons Al-O-Al dans les verres PAS. La formation d'une telle liaison a été considérée comme défavorable dans les verres aluminosilicatés du point de vue de la règle de Lowenstein. (1954), connue comme « règle d'évitement, avoidance rule en anglais ». Cette règle repose sur le fait que la compensation du déficit de charge est plus simplement réalisée par un cation modificateur avec formation de liaisons Si-O-Al. En effet, dans une liaison Si-O-Al, Al³⁺ contribue à hauteur de +3/4 pour quatre liaisons Al-O ce qui fait un déficit de -1/4, en revanche, dans une liaison Al-O-Al ce déficit est de -1/2. Ainsi, pour les cations alcalins (Na⁺, K⁺...), il semble difficile de compenser le déficit de charge -1/2. Dans leur étude sur des aluminosilicates de calcium et de sodium (joint (R=1)), Lee et Stebbins (1999) évaluent le degré d'évitement (que je nomme *E*) entre 0.8 et 0.875 pour CAS et entre 0.93 et 0.99 pour NAS, avec *E* = 1 représentant un évitement parfait. Un tel résultat est compréhensible, étant donné que la charge du calcium est plus importante. Cependant, ce résultat indique la possibilité de formation de liaison Al-O-Al dans le système CAS. En faisant le lien entre les

T_g des verres PAS qui sont plus faibles que celles des verres CAS et en supposant que le nombre des NBO dans les verres PAS est plus important, on peut dire que, pour les verres PAS, le degré d'évitement (E) serait plus faible. Par conséquent, on peut former des liaisons Al-O-Al plus facilement. Cette aptitude à la formation de liaisons Al-O-Al dans les aluminosilicates de plomb, a déjà été évoqués par Bruno et Facchinelli. (1972) et Benna et al. (1996) sur des feldspaths de plomb ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) analysés par diffraction de rayons x sur monocristal. Ainsi, on pourrait imaginer une contribution de la liaison Al-O-Al dans la partie de fréquence intermédiaire (entre 500 et 800 cm^{-1}) du spectre PA40.30. Cependant, la forme de cette partie intermédiaire pourrait contenir différentes contributions de liaisons T-O-T (T = Si, Al).

Au final, il faut souligner les grandes différences des propriétés physico-chimiques des ions Pb^{2+} par rapport aux cations alcalins et alcalino-terreux. D'autre part, cette étude sur la substitution de Si par Al dans les aluminosilicates de plomb le long du joint ($R=1$) est, à notre connaissance, la première étude sur ces verres. Par conséquent, le manque d'informations et de données antérieures, rend difficile l'interprétation de ces données obtenues au cours de ce travail de thèse et laisse le champ libre à la possibilité d'avoir plusieurs hypothèses plausibles.

IV.2 Etudes des compositions du joint ($\text{SiO}_2=50$ mol%)

IV.2.1 Densité et volume molaire

Les densités des verres étudiés, analysées après synthèse, sont reportées dans le **Tableau II-1** (Chapitre II). Les densités et les volumes molaires des verres PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20 ont été tracés en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$) et présentés dans la **Figure IV-11**. Comme cela a été proposé dans des études antérieures pour des aluminosilicates de sodium et de calcium (Seifert et al., 1982; Doweidar, 1998, 2017), l'évolution de la densité et du volume molaire en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$) peut nous donner les premières informations structurales dans les verres. On note que les données du verre PA50.25 ne seront pas présentées dans cette partie pour les raisons évoquées précédemment (voir partie IV.1.2).

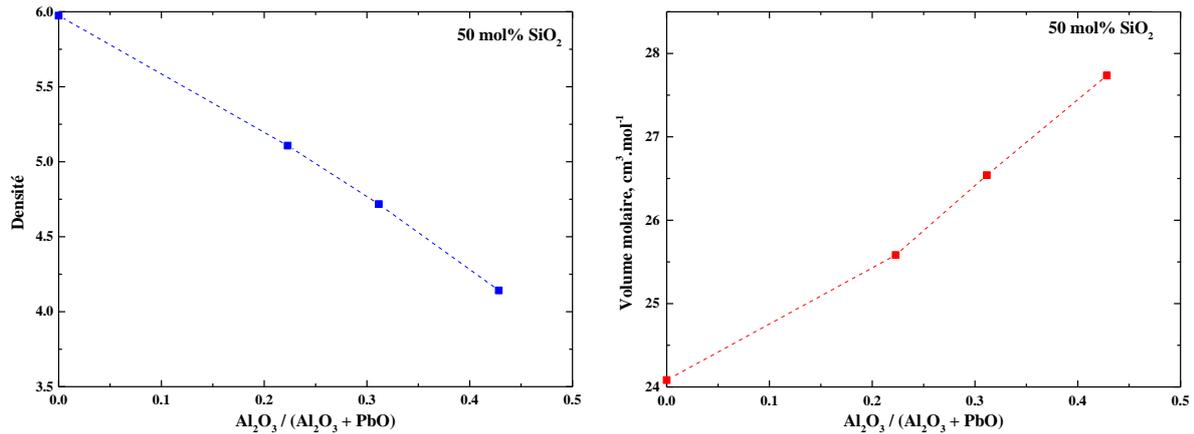


Figure IV-11 : Densités et volumes molaires des verres PA50.10, PA50.15 et PA50.20, reportés en fonction du rapport (Al_2O_3/Al_2O_3+PbO).

Dans la **Figure IV-11**, on observe une diminution de la densité de façon continue en fonction de l'augmentation de la substitution Al/Pb à teneur de silice constante. Cette diminution est quasi linéaire. À l'inverse, on observe une augmentation du volume molaire en fonction de l'augmentation de la substitution Al/Pb. La première information à extraire de ces données est que la densité et le volume molaire sont sensibles à la substitution Al/Pb à teneur de silice constante. Doweidar (1998, 2017) suggère que l'évolution de la densité des M-aluminosilicates (avec M : cation métallique) dépend de la nature du cation métallique. En comparant les densités des verres d'aluminosilicate de plomb (PAS) du joint (50) avec les densités des verres d'aluminosilicate de calcium (CAS) à 50 mol% SiO_2 dans Takahashi et al. (2015), on voit clairement que les densités des verres PAS sont nettement supérieures. Ainsi, on peut raisonnablement affirmer que la densité des verres aluminosilicatés dépend de la masse du cation métallique.

IV.2.2 Viscosité et transition vitreuse

Les viscosités à basses températures des verres PA50.00, PA50.10 et PA50.20 ont été tracées en fonction de l'inverse de la température ($10^4/T, K^{-1}$) et présentées dans la **Figure IV-12a**. Les données de viscosité ont été fittées à l'aide de l'équation TVF (voir Chapitre IV.1.1.2) et les paramètres obtenus sont répertoriés dans le **Tableau IV-1**. Les températures de transition vitreuse (T_{gvis} et T_{gATD}) des compositions du joint ($SiO_2=50$ mol%) ont été tracées en fonction du rapport (Al_2O_3/Al_2O_3+PbO) et présentées dans la **Figure IV-12b**.

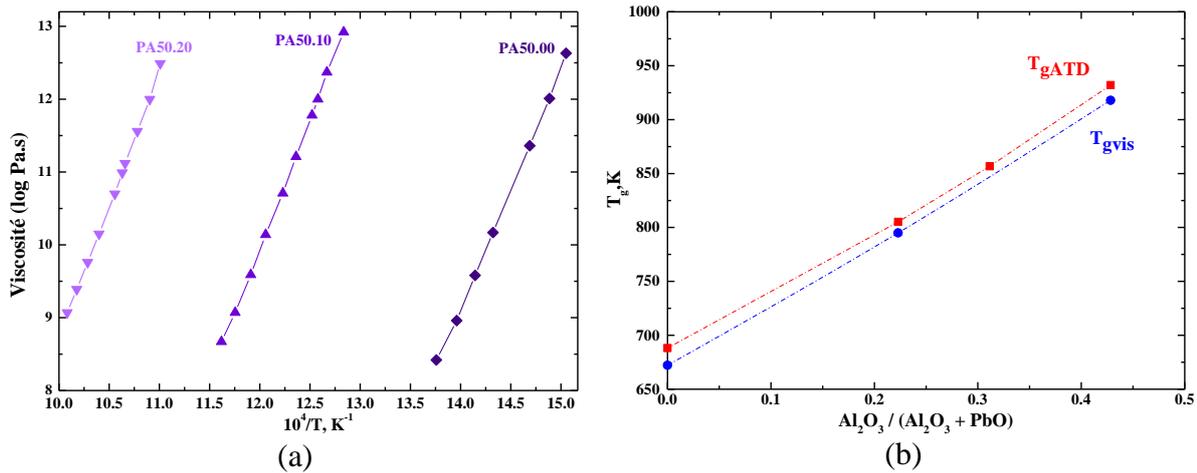


Figure IV-12 : a) mesures de viscosité des compositions PA50.00, PA50.10 et PA50.20 en fonction de l'inverse de la température ; b) évolution de la température de transition vitreuse (T_{gvis} et T_{gATD}) en fonction du rapport (Al_2O_3/Al_2O_3+PbO).

À partir de la **Figure IV-12a**, on observe clairement une augmentation de la viscosité avec la substitution Al/Pb à teneur de silice constante. Ainsi, on constate une augmentation de la température de transition vitreuse de 250K avec l'aluminium, entre le verre le plus visqueux (PA50.20) et le verre le moins visqueux (PA50.00, sans aluminium). L'augmentation de la viscosité et de la T_g en fonction de la substitution Al/Pb, peut être corrélée aux données du volume molaire. On peut interpréter cette augmentation de la même façon que Le Losq et al. (2014) pour leurs étude sur la substitution Al/Na à teneur constante de silice, à savoir que la présence de l'aluminium nécessite que le plomb compense la charge de l'aluminium, ce qui entraîne un changement de rôle de Pb qui passe progressivement de modificateur de réseau à compensateur de charge. Il y a moins de NBO disponible, ce qui entraîne une répolymérisation de Si, qui passe progressivement de TO_4^{n-1} vers des TO_4^n .

Le meilleur moyen de comprendre ces variations macroscopiques est de connaître la structure de ces verres. Ainsi, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées afin d'apporter plus d'informations sur l'organisation du réseau vitreux ainsi que le degré de polymérisation en fonction du rapport (Al_2O_3/Al_2O_3+PbO).

IV.2.3 Spectroscopie Raman

a) Description des spectres

Les spectres Raman acquis à température ambiante pour les verres PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20, sont normalisés à l'aire et reportés dans la **Figure IV-13**. Les pics observés sont résumés dans le **Tableau IV-2**.

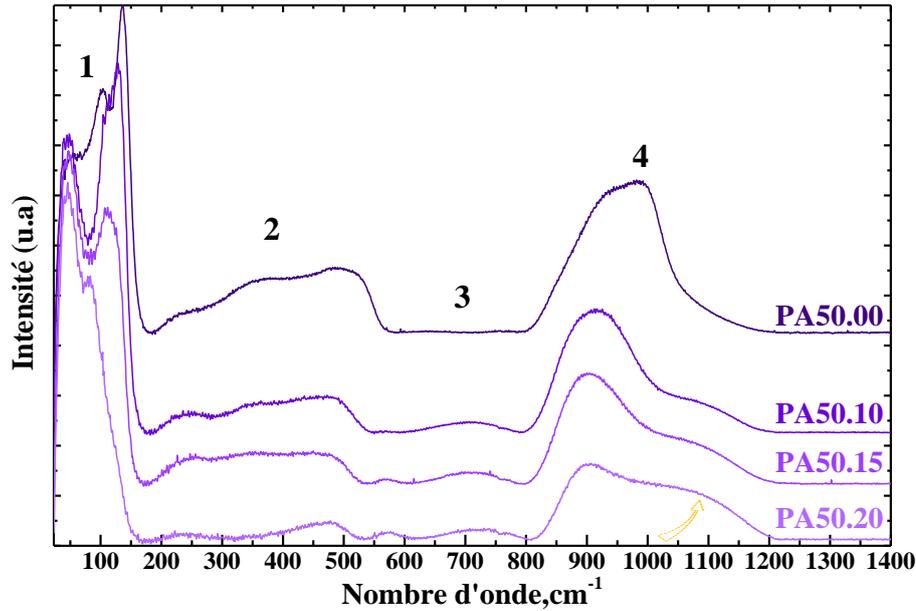


Figure IV-13 : Spectres Raman des verres d'aluminosilicate de plomb (joint (50)) normalisés à l'aire.

Tableau IV-2 : Nombre d'onde (cm^{-1}) des différents pics observés sur les spectres Raman bruts des verres PA50.00, PA50.10, PA50.15, PA50.20, ep : épaulement.

Produit	PA50.00	PA50.10	PA50.15	PA50.20
boson	45	45	45	45
Pic ₁₄₀	138	128	112	85
Pic ₅₆₀	-	560	563	563
Pic ₁₀₀₀	992	-	-	-
Pic ₉₀₀	-	912	900	902
ep ₁₁₀₀	-	1096	1100	1105

Dans la **Figure IV-13**, on observe un changement très important en fonction de l'augmentation de la substitution Al/Pb. Comme on l'a déjà évoqué auparavant, concernant l'inexistence de données Raman sur les aluminosilicates de plomb dans la littérature, les évolutions des spectres seront comparées aux données du système binaire PbO-SiO₂ et aux données des aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux. Ainsi, et comme pour le joint ($R=\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$), on peut décomposer les spectres en quatre parties (comme indiqué par des numéros sur la **Figure IV-13**) : une première partie à très basses fréquences (20-200 cm^{-1}), une deuxième partie à basses fréquences (200-550 cm^{-1}), une troisième partie à fréquences intermédiaires (550-800 cm^{-1}) et une quatrième partie à hautes fréquences (800-1250 cm^{-1}).

Afin de bien visualiser les évolutions dans la partie à très basses fréquences, on l'a présentée dans la **Figure IV-14**.

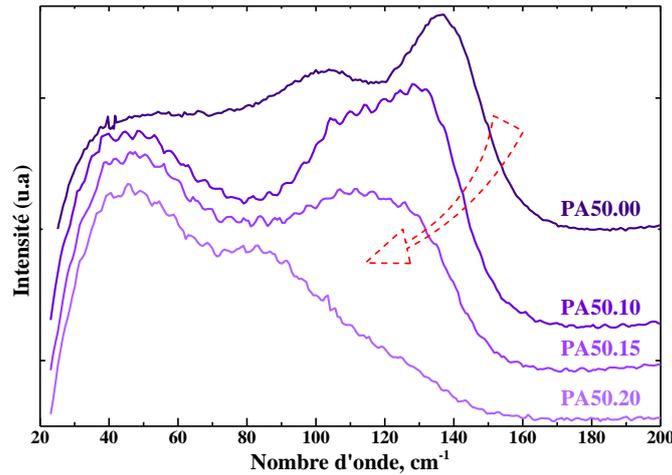
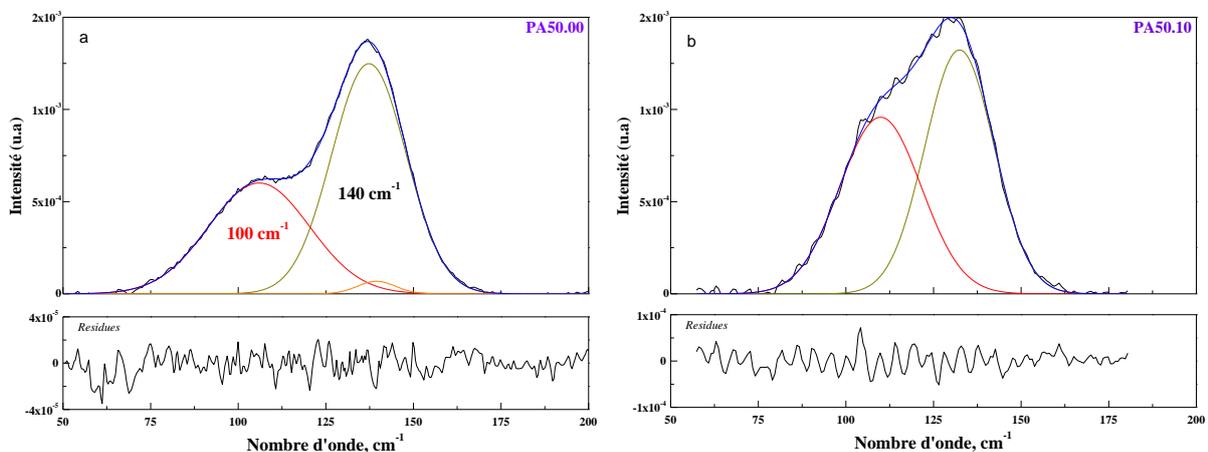


Figure IV-14 : Partie à très basses fréquences des spectres Raman des verres (PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20).

Dans le spectre du verre PA50.00 (**Figure IV-14**), on observe les deux pics à 100 et 140 cm⁻¹, évoqués dans le Chapitre III. Ces deux pics ont été attribués respectivement à des liaisons Pb-O ioniques et covalentes (voir Chapitre III). On tient à préciser que les fréquences de ces deux pics dans la **Figure IV-14** sont similaires à ceux observés dans les verres de silicate de plomb. Ainsi, avec l'incorporation de 10 mol% d'Al₂O₃ (spectre PA50.10), on observe que les deux pics se déplacent en fréquences de façons opposées, entraînant une "fusion" qui pourra être interprété comme : soit une diminution d'un mode de vibration, soit la diminution d'une des espèces au bénéfice d'une autre espèce d'entité Pb. Avec l'augmentation de la substitution Al/Pb, on observe une diminution de l'intensité du pic à 130 cm⁻¹ et un déplacement vers les basses fréquences. Enfin, pour le spectre PA50.20, le pic se transforme en un épaulement à 85 cm⁻¹. Cette partie à basses fréquences a été déconvolué afin de suivre l'évolution de ces deux pics à 100 et 140 cm⁻¹. Les résultats de cette déconvolution sont présentés dans la **Figure IV-15**.



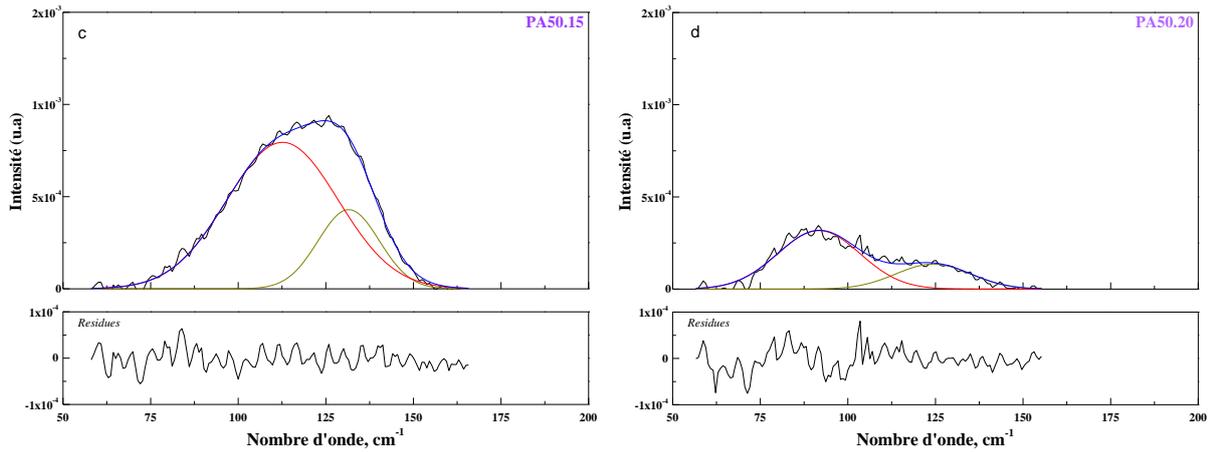


Figure IV-15 : Déconvolution de l'enveloppe à très basse fréquence (50-180 cm^{-1}) des verres PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20.

A partir de la **Figure IV-15**, on observe qu'avec l'introduction de l'aluminium (PA50.10), on a une augmentation de l'intensité de l'enveloppe. Cette augmentation est principalement liée à la bande à 100 cm^{-1} . Ensuite, on a une diminution de l'intensité et un déplacement vers les basses fréquences en fonction de la substitution Al/Pb. Afin de bien voir l'évolution des différentes bandes en fonction de la composition chimique, les fréquences de chaque bande ont été reportées en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$) dans la **Figure IV-16a**. Dans la **Figure IV-16b**, on présente l'évolution du pourcentage d'aire des deux bandes en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$).

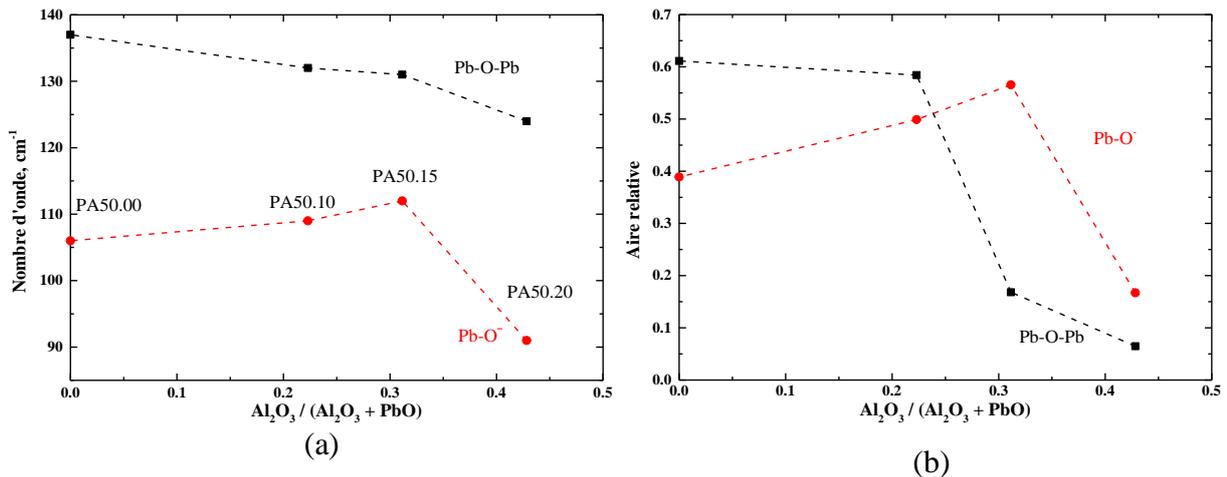


Figure IV-16 : a) Nombre d'onde (cm^{-1}) et b) % d'aire des bandes Raman à très basse fréquence (Pb-O-Pb, 140 cm^{-1}) et (Pb-O⁻, 100 cm^{-1}), en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$).

Dans la **Figure IV-16a**, on observe que la bande (Pb-O-Pb) se déplace de façon continue de 138 cm^{-1} à 125 cm^{-1} en fonction de la substitution Al/Pb. Quant à la bande (Pb-O⁻), elle se déplace légèrement vers les hautes fréquences de 106 cm^{-1} (à PA50.00) à 112 cm^{-1} (à PA50.15). Ensuite, on observe un déplacement très important de la bande (Pb-O⁻) vers les basses fréquences jusqu'à une valeur de 90 cm^{-1} (à PA50.20). Dans la **Figure IV-16b**, avec l'introduction de l'alumine (PA50.10), on observe une diminution de la proportion de (Pb-O-Pb) et une augmentation de la proportion de (Pb-O⁻), mais la proportion de (Pb-O-Pb) reste encore majoritaire. Ensuite, à PA50.15, la proportion de (Pb-O⁻) devient nettement majoritaire. Enfin, dans le verre PA50.20, on observe une diminution importante des aires relatives des bandes (Pb-O⁻) et (Pb-O-Pb). Cependant, les bandes ne sont pas totalement éliminer. Ces résultats pourraient être corrélés aux données Raman à très basses fréquences des verres PAS (joint (R=1)). Ainsi, même si la taille de l'enveloppe à très basses fréquences est très faible sur le joint (R=1), il y a une possibilité de voir la formation de liaisons Pb-O ioniques. D'autre part, la faible taille de l'enveloppe à très basse fréquence pour le verre PA50.20 (**Figure IV-15d**), indique que le rôle principal du plomb va être la compensation du déficit de charge (AlO₄⁻).

Dans la deuxième partie (**Figure IV-13**), on observe une diminution continue de la large bosse entre 200 et 500 cm^{-1} . Il est possible que la diminution de cette bosse soit fortement liée aux traitements des spectres Raman. Dans cette partie du spectre, lors de la soustraction de la ligne de base, j'ai défini deux minimums de coordonnées (180 cm^{-1} , y1) et (540 cm^{-1} , y2). Ces deux minimums sont facilement identifiables dans la **Figure IV-13**. Plus le pic à 140 cm^{-1} est faible, plus la différence (y1 - y2) est faible, et par conséquent, l'intensité de cette partie du spectre entre 200 et 500 cm^{-1} va être faible. Dans cette partie, on n'observe pas la présence de pics.

Dans la troisième partie (**Figure IV-13**), on constate la présence d'un pic à 560 cm^{-1} et une petite bosse de 650 cm^{-1} à 800 cm^{-1} . L'apparition de pics dans cette région ne peut être liée qu'à des modes de vibrations de liaisons T-O-T (T = Si, Al), car le monoxyde de plomb ne présente pas de mode de vibration active en Raman au-delà de 350 cm^{-1} (Adams et Stevens, 1977). Sur des spectres Raman de verres d'aluminosilicate alcalins et alcalino-terreux riches en Al₂O₃, Seifert et al. (1982) et Neuville et al. (2004a) observent un pic très important vers 560 cm^{-1} attribué à des modes de vibration de liaisons Al-O-Al. Ainsi, on pourrait attribuer le faible pic à 560 cm^{-1} à des modes de vibration Al-O-Al. D'autre part, la

bosse entre 650 cm^{-1} à 800 cm^{-1} pourrait provenir de plusieurs contributions de modes de vibration de liaisons T-O-T (T = Si, Al).

Dans la quatrième partie (**Figure IV-13**), on observe un changement très important entre le spectre PA50.00 et le spectre PA50.10. En effet, on a une disparition du sommet autour de 1000 cm^{-1} (PA50.00) et la formation d'un large pic vers 912 cm^{-1} . Ce pic à 912 cm^{-1} devient le pic principal dans le spectre du verre PA50.10. Ensuite, ce pic demeure stable à 900 cm^{-1} . D'autre part, dans le spectre du verre PA50.10, on observe l'apparition d'un épaulement à 1100 cm^{-1} . En fonction de l'augmentation de la substitution Al/Pb, cet épaulement se déplace légèrement vers les hautes fréquences. Cependant, il présente une augmentation significative d'intensité (voir flèche sur la **Figure IV-13**).

Ces évolutions sont plus visibles dans la **Figure IV-17**. Dans cette figure, on compare l'allure de l'enveloppe à hautes fréquences des spectres Raman du joint ($50\text{ mol}\%\text{SiO}_2$) entre eux. Les allures de ces enveloppes montrent que le spectre du verre PA50.00 (sans Al) est complètement différent des autres spectres. À l'inverse, dans la **Figure IV-17b**, on compare les enveloppes des verres PA50.20 (joint ($50\text{ mol}\%\text{SiO}_2$)) et PA40.30 (joint R=1). Dans la **Figure IV-17b**, on observe une allure similaire entre les deux enveloppes à hautes fréquences. Ainsi, on peut dire que l'augmentation de l'intensité de l'épaulement à 1100 cm^{-1} (voir la flèche sur **Figure IV-17a**) pourrait correspondre à la formation d'unités tétraédriques polymérisées. Les variations spectrales observées, notamment les variations à hautes fréquences, vont dans le même sens que les augmentations de températures de transition vitreuse et de densité. Ceci tend à montrer que la substitution de Pb par Al, à teneur constante en silice, diminue la quantité de NBO disponible, et permet à Si de passer de TO_4^{n-1} vers des TO_4^n . Ce résultat montre une augmentation de la polymérisation de Si avec l'ajout de l'aluminium.

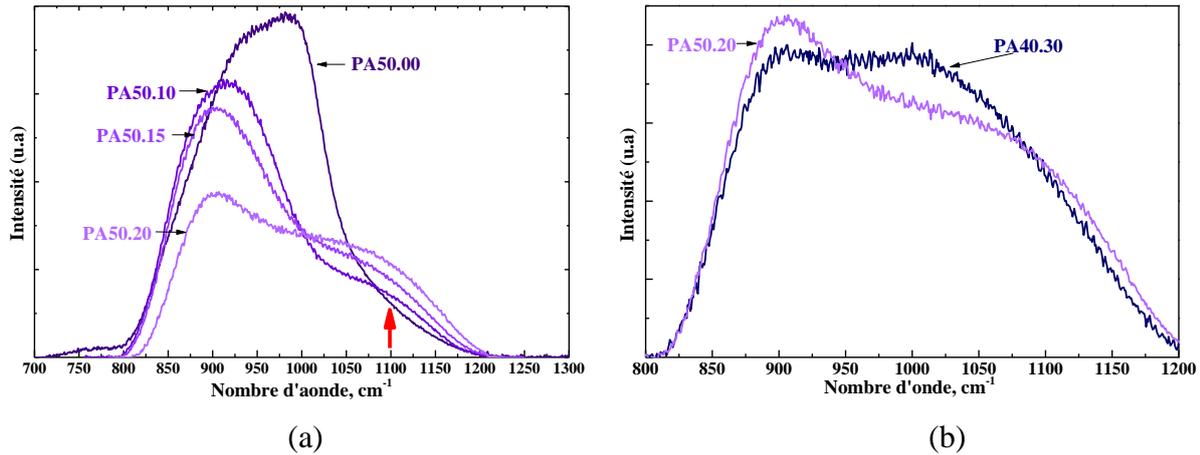
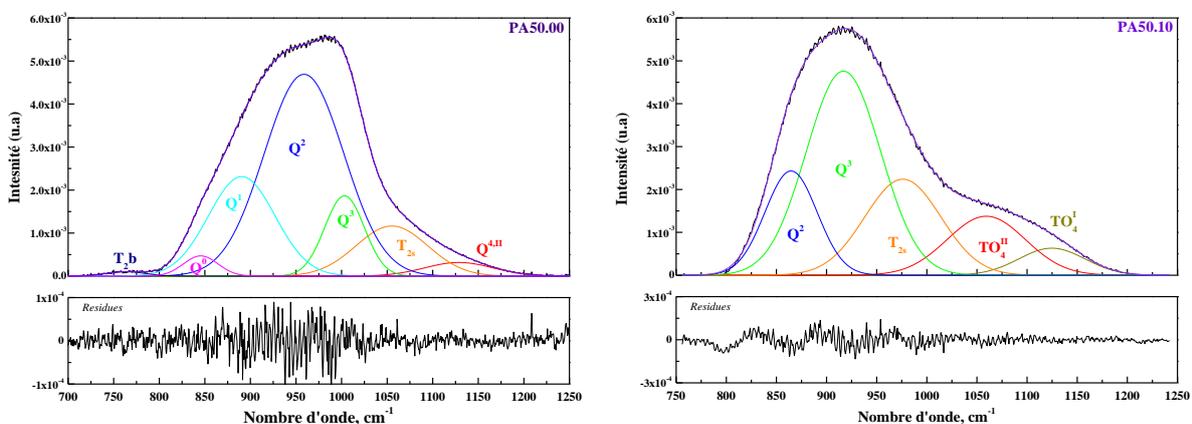


Figure IV-17 : Superposition de l'enveloppe (800-1300 cm^{-1}) : a) verres PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20; b) verres PA50.20 (joint (50)) et PA40.30 (joint (1)), spectres normalisés à l'aire. La flèche rouge indique l'épaulement à 1100 cm.

Afin de mieux élucider cette tendance à la polymérisation, cette enveloppe a été déconvoluée par des bandes gaussiennes, en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés et le caractère aléatoire du résiduel (Seifert et al., 1982; Mysen et al., 1982; Mysen, 1990).

b) Déconvolution de l'enveloppe (800-1250 cm^{-1})

Les déconvolutions de l'enveloppe à hautes fréquences des spectres Raman des verres (PA50.10, PA50.15 et PA50.20) sont reportées dans la Figure IV-18. Étant donné que l'allure de l'enveloppe des spectres des verres du joint (50 mol%SiO₂) ressemble à celle des verres du joint (R=1), les déconvolutions ont été effectuées en cinq bandes. Ces bandes ont été attribuées, respectivement, aux espèces Q^2 , Q^3 , T_{2s} , TO_4^H et TO_4^L (avec T= Si, Al). Pour la description des différentes espèces, on invite le lecteur à se référer à la partie IV.1.4.



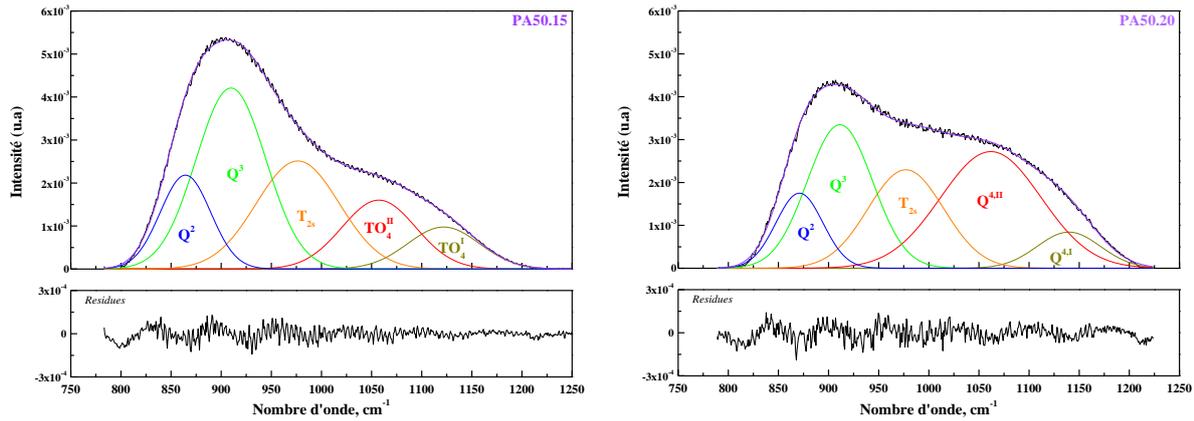


Figure IV-18 : Déconvolution de la région (800-1300 cm^{-1}) des spectres Raman des verres PA50.00, PA50.10, PA50.15 et PA50.20, normalisés à l'aire.

Avec l'introduction de l'aluminium dans le réseau (verre PA50.10), on constate la disparition des bandes fortement dépolymérisées (Q^0 et Q^1). De plus, on observe que l'espèce Q^3 devient l'espèce majoritaire. Enfin, on observe la formation de bandes totalement polymérisées TO_4^{II} et TO_4^I . A partir de ces déconvolutions, on constate qu'avec l'augmentation de la substitution Pb/Al à teneur en silice constante, la proportion des espèces Q^2 et Q^3 décroît alors que la proportion des espèces TO_4^{II} et TO_4^I croît. L'évolution des espèces TO_4 montre une augmentation préférentielle de l'espèce TO_4^{II} , qui possède un angle T-O-T plus petit que TO_4^I . Des observations similaires ont été rapportées par Le Losq et al. (2014) sur des verres NAS à 75 mol% SiO_2 . Ces auteurs indiquent que l'aluminium s'insère préférentiellement dans des unités $Q^{4,II}$. Donc, de la même manière, on pourrait dire que dans les verres PAS à 50 mol% SiO_2 , l'aluminium s'insère préférentiellement dans des unités TO_4^{II} . Les évolutions de ces bandes en fonction du rapport ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PbO}$) sont plus visibles sur la **Figure IV-19**. Les différentes données de la déconvolution sont reportées en **ANNEXE.II**.

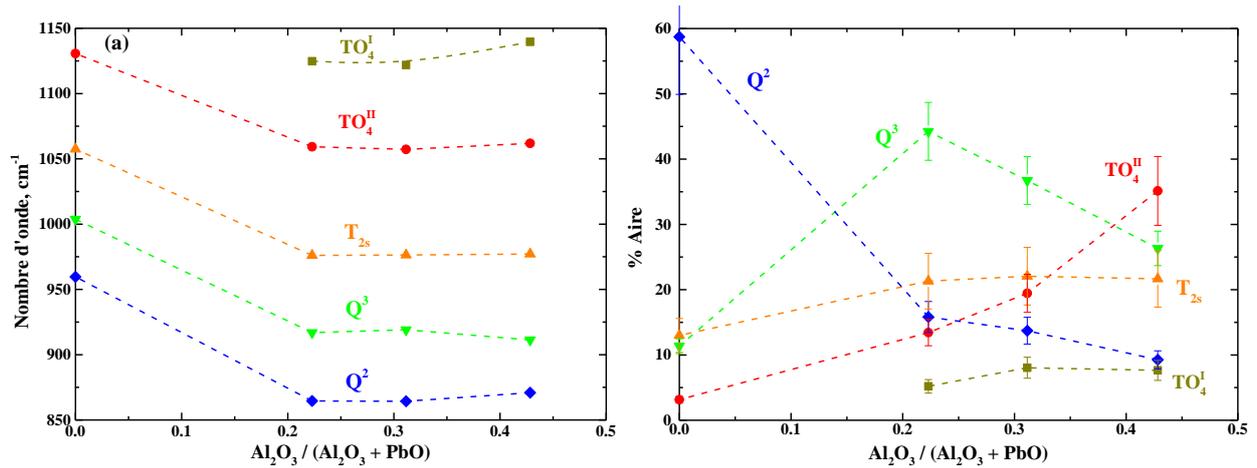


Figure IV-19 :a) nombre d'onde (cm⁻¹) et b) % d'aire des bandes Raman, en fonction du rapport (Al₂O₃/Al₂O₃+PbO) le long du joint (50).

À partir de la **Figure IV-19**, on confirme les observations citées auparavant. En effet, avec l'augmentation de la teneur d'alumine, on observe un faible déplacement vers les hautes fréquences (**Figure IV-19a**). D'autre part, on a une augmentation importante des espèces tétraédriques totalement polymérisées (TO₄) (**Figure IV-19b**).

IV.2.4 Discussion

D'après les données présentées précédemment, on constate que l'introduction de l'aluminium dans le réseau de silicate de plomb, provoque des changements importants sur les propriétés macroscopiques et sur l'arrangement structural autour du plomb. Ainsi, via l'augmentation de la substitution Al/Pb à teneur constante en silice, on observe une augmentation de la viscosité, de la température de transition vitreuse et du volume molaire. Cette augmentation à teneur constante de silice correspond à la polymérisation du réseau. Ces observations sont en accord avec le rôle de formateur de réseau pour l'aluminium (Le Losq et al. 2014). Ceci, peut être aussi confirmé par l'évolution de la fragilité en fonction de T_g/T présenté dans la figure **Figure-IV-20**.

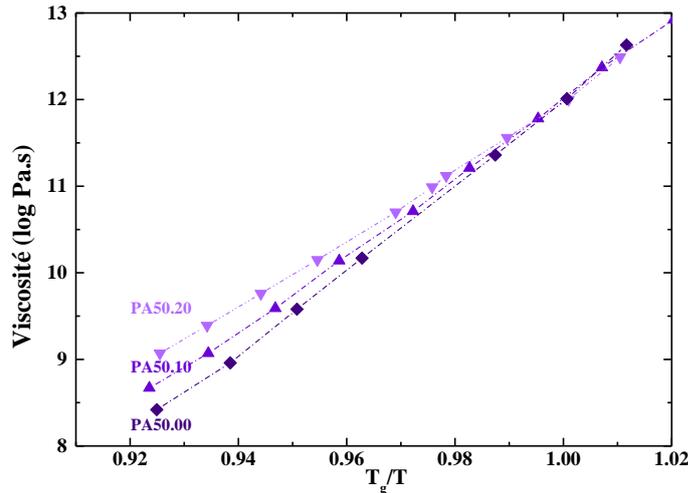


Figure-IV-20 : Viscosité de PA50.00, PA50.10 et PA50.20 en fonction de T_g/T .

Dans la **Figure IV-20**, on observe que l'augmentation de la viscosité est accompagnée par une diminution de la fragilité. La diminution de la fragilité implique une diminution des NBO et une augmentation des BO. Ces propriétés macroscopiques ont été confirmées à travers les déconvolutions des spectres Raman (formation d'espèces TO_4). De la même manière, avec l'augmentation de la substitution Al/Pb à teneur en silice constante, on observe une diminution des deux pics à très basses fréquences (**Figure IV-16a**). Les proportions de ces deux pics à très basses fréquences (**Figure IV-16b**), indiquent que les liaisons Pb-O sont majoritairement ioniques. Ceci pourrait s'expliquer par la rupture des liaisons covalentes Pb-O-Pb pour compenser le déficit de charge des tétraèdres $(AlO_4)^-$. Ainsi, le plomb va jouer le rôle de compensateur de charge pour assurer l'électro-neutralité du système. Si on considère que le plomb est principalement modificateur de réseau dans le verre PA50.00 (sans Al), alors, on peut dire qu'il change de rôle, de modificateur de réseau à compensateur de charge. Cet effet de changement de rôle de modificateur à compensateur de charge est déjà évoqué dans les aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux (Mysen et al., 1981, McMillan et al., 1982 ; Mysen, 1990 ; Le Losq et al., 2014 et Hehlen et Neuville, 2015). On voit clairement ici que, la classification du plomb dans une catégorie donnée (modificateur, formateur ou intermédiaire) n'est pas satisfaisante. En effet, si, comme Wang et Zhang (1996) je considère que dans les verres PS, le plomb devient formateur à partir de 40 mol% PbO (60 mol% SiO₂), alors je devrais dire pour les verres PAS, que, le plomb change de rôle, et de formateur de réseau il devient compensateur de charge. C'est pour cette raison que je préfère parler de tendance plutôt que de rôle. Donc, selon la composition dans laquelle il rentre, le plomb va avoir un rôle principal, mais peut avoir aussi un rôle secondaire. Ainsi, sur le joint (à 50 mol%

SiO₂), le plomb pourrait avoir trois tendances. Au départ (PA50.00), il est principalement modificateur et à moindre mesure (formateur). Ensuite, de PA50.00 à PA50.10, il est principalement modificateur de réseau et à moindre mesure compensateur de charge (on signale qu'il forme toujours des liaisons Pb-O-Pb). Enfin, de PA50.10 à PA50.20, il est principalement compensateur de charge. Au final, cette description du rôle du plomb n'est pas vraiment différente du rôle joué par les alcalins ou les alcalino-terreux dans le domaine peralcalin. La différence est principalement marquée sur le joint (R=1) (dit méta-alumineux), où le plomb serait principalement compensateur de charge, mais pourrait modifier la structure du réseau. Ces suppositions ne sont fondées que sur les déconvolutions effectuées sur les spectres Raman des verres PAS, ainsi que sur la comparaison des viscosités et des T_g .

Donc, il faudra effectuer d'autres analyses pour comprendre mieux la structure de ces verres : s'il y a des ^VAl ou pas, et à quel teneur ? quel est l'allure du spectre Raman du verre PA (PbO-Al₂O₃) ?. En effet, si on avait un spectre Raman d'un verre PA, on pourrait voir s'il y a de deux sous-réseaux qui coexistent. Barney et al. (2007) sont les seuls à présenter des données Raman de verre PA. Le problème est que ces auteurs ne présentent que la partie à très basses fréquences. Enfin, face à ce constat, l'idée que le plomb peut jouer un rôle de modificateur de réseau dans le joint (R=1) (outre son rôle principal de compensateur de charge) me paraît la plus adéquate avec les résultats obtenus.

IV.3 Etudes des compositions du joint (R = 3)

Le long de ce joint, deux verres ont été synthétisés : PA60.10 et PA40.15. Étant donné le nombre limité à deux verres, dans ce joint, on va présenter les résultats en les comparant aux données des verres de silicate de plomb (R = 0, sans alumine) et les verres d'aluminosilicate de plomb (R = 1). On rappelle que R correspond au rapport molaire PbO/Al_2O_3 . A partir de ces deux compositions (PA60.10 et PA40.15), on ne peut pas discuter de tendance générale le long du joint (R = 3). Ainsi, on va se baser sur les comparaisons avec les autres compositions (sans alumine et verres méta-alumineux) afin de décrire le comportement de l'aluminium dans la substitution de Si le long de ce joint (R = 3).

IV.3.1 Densité et volume molaire

Les densités et les volumes molaires des verres PA60.10 et PA40.15 (joint (R=3)), PA60.20 et PA40.30 (joint (R=1)) et PA60.00 et PA40.0.0 (R=0) ont été tracés en fonction de la teneur en silice et présentés dans la **Figure IV-21**. Les densités des verres étudiés sont reportées dans le **Tableau II-1**.

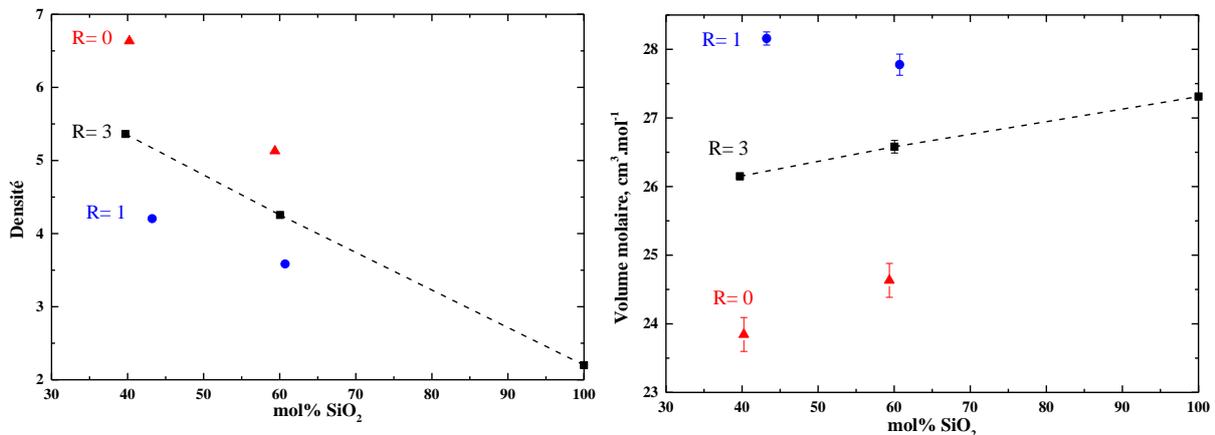


Figure IV-21 : Densités et volumes molaires des verres PA60.10 et PA40.15 (joint (R=3)), PA60.20 et PA40.30 (joint (R=1)) et PA60.00 et PA40.0.0 (R=0), reportés en fonction de mol% SiO₂.

Dans la **Figure IV-21**, on observe que la densité augmente de façon continue entre PA60.10 et PA40.15. De plus, les valeurs de densités sont intermédiaires entre celles des verres binaires et celles des verres méta-alumineux. En effet, on obtient les densités suivantes : à 60 mol% SiO₂, on a 5.13 (PA60.00) > 4.25 (PA60.10) > 3.58 (PA60.20) et à 40 mol% SiO₂, on a 6.34 (A40.00) > 5.36 (PA40.15) > 4.20 (PA40.30). À partir de ces résultats, on voit clairement qu'à taux fixe de silice, l'augmentation de la substitution Al/Pb implique

une diminution de la densité. De la même manière, les données du volume molaire montrent un comportement intermédiaire des compositions du joint (R=3). Cependant, contrairement au joint (R=1) pour lequel une augmentation du volume molaire entre PA60.20 et PA40.30 a été reportée, pour le joint (3), on observe une diminution du volume molaire entre PA60.10 et PA40.15. Cette diminution est moins prononcée que dans le système binaire (R= 0). Ceci confirme le caractère intermédiaire de ces deux compositions. Par rapport aux verres PS, l'évolution intermédiaire peut s'expliquer par la réduction du rôle de modificateur du plomb et la conversion d'une partie des ions Pb^{2+} en compensateurs de charge.

IV.3.2 Transition vitreuse

Dans cette sous-section, on présente les T_g des verres PA60.10 et PA40.15 obtenues par analyse thermique différentielle (ATD). Les T_g des verres PA60.10 et PA40.15 sont comparées aux T_g des verres PA60.20, PA40.30 (joint (R=1)) et PA60.00, PA40.0.0 (R= 0) dans la **Figure IV-22**.

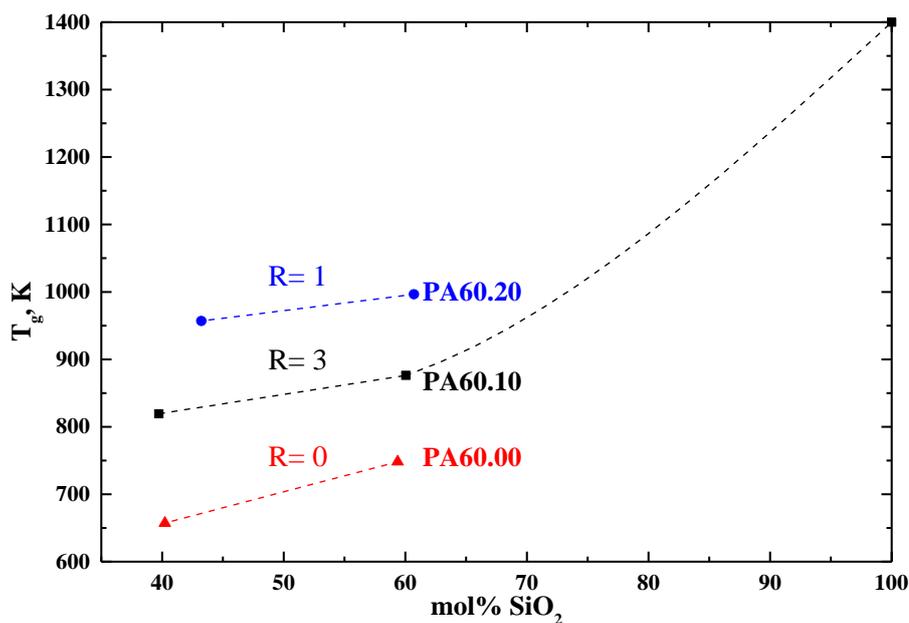


Figure IV-22: Température de transition vitreuse des verres PA60.10 et PA40.15 (joint (R=3)), PA60.20 et PA40.30 (joint (R=1)) et PA60.00 et PA40.0.0 (R = 0), reportées en fonction de mol% SiO₂.

Dans la **Figure IV-22**, on peut vérifier le caractère intermédiaire des verres du joint (3). En effet, les T_g des verres PAS (R=3) se situent au milieu des T_g des verres PS (R= 0) et les T_g des verres PAS (R=1). De plus, on constate qu'à taux fixe de silice (à 60 mol% par exemple), la T_g augmente de manière proportionnelle avec l'augmentation de la teneur en

alumine. En effet, la différence de T_g entre PA60.20 et PA60.00 est égale à deux fois la différence de T_g entre PA60.00 et PA60.10. Les T_g de ces trois verres sont respectivement 748, 876 et 996 K. En prenant la moyenne entre T_g (PA60.00) et T_g (PA60.20), on obtient une $T_g = 872$ K, qui est très proche de la valeur mesurée à 876 K.

IV.3.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman normalisés à l'aire, des verres PA60.10 et PA40.15 sont reportés dans la **Figure IV-23**. Dans cette figure, on présente également les spectres Raman des verres à 60 mol% SiO₂ (PA60.00 et PA60.20) et à 40 mol% SiO₂ (PA40.00 et PA40.30).

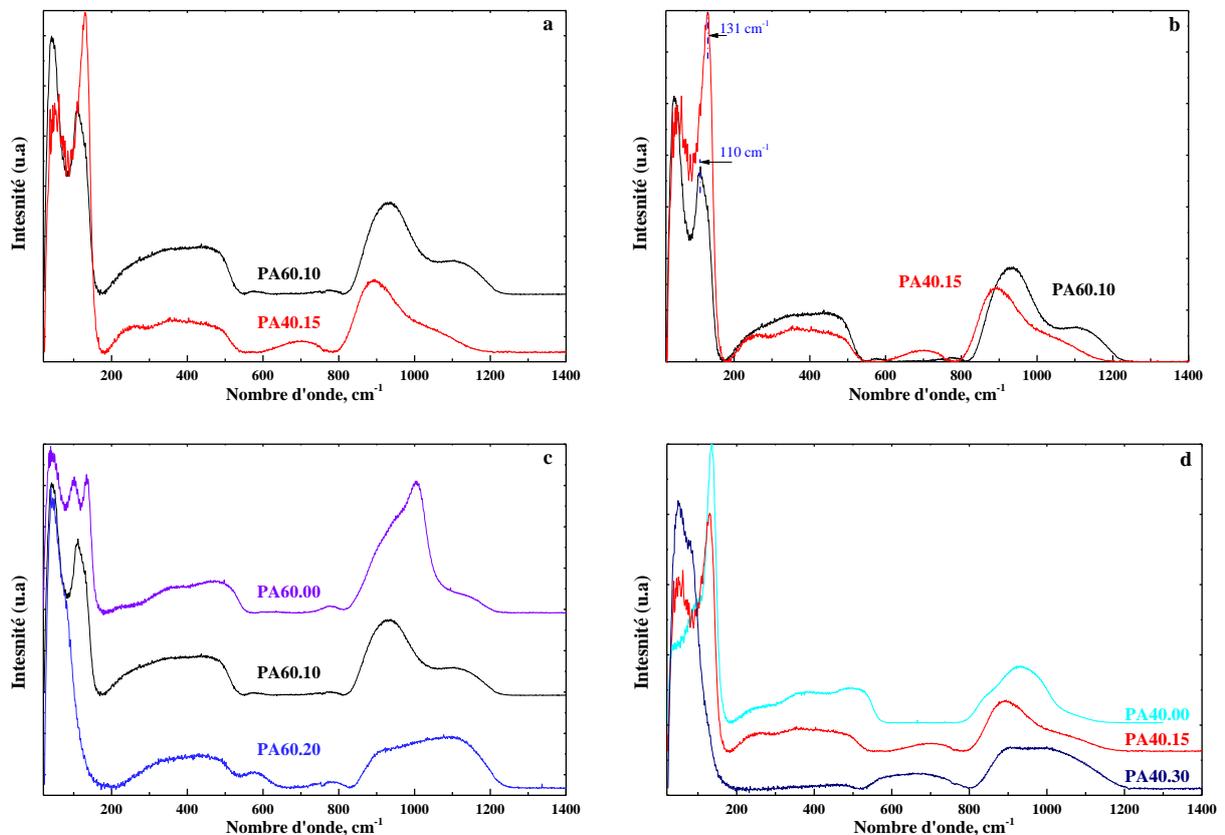


Figure IV-23 : Spectres Raman normalisés à l'aire des verres : a) PA60.10 et PA40.15 décalés ; b) spectres non décalés ; c) PA60.00, PA60.10 et PA60.20 ; d) PA40.00, PA40.15 et PA40.30.

Dans cette section, on va se passer de la description des différentes parties, étant donné qu'elles ont été largement discutées dans les sections précédentes. Dans les **Figure IV-23a, b**, l'allure générale des spectres PA60.10 et PA40.15 est similaire, cependant on observe quelques changements. Ces changements sont visibles sur les 4 parties : entre 0 et 200 cm⁻¹, on observe que l'intensité du pic à 110 cm⁻¹ augmente fortement avec la diminution de la

teneur en silice. En se focalisant sur le sommet de ce pic, on peut voir qu'il y a un déplacement de 20 cm^{-1} . Ce déplacement vers les hautes fréquences n'est pas réel (voir **Figure IV-24**). En effet, l'augmentation de l'intensité du pic à 110 cm^{-1} en fonction de la diminution de la silice correspondrait plutôt à l'augmentation de la formation de liaisons Pb-O-Pb (**Figure IV-24**).

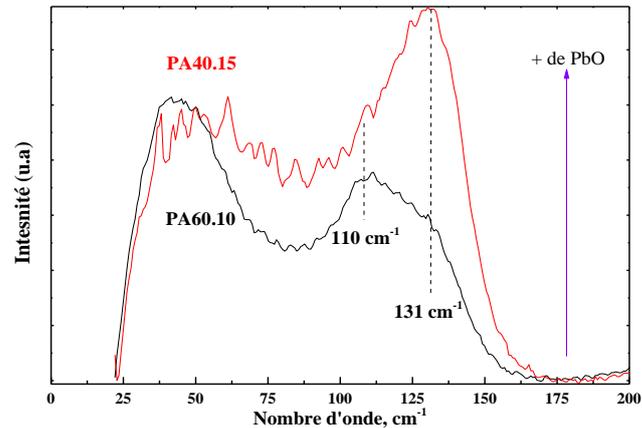


Figure IV-24 : Partie à très basses fréquences des spectres Raman des verres PA60.10 et PA40.15. 110 cm^{-1} et 131 cm^{-1} sont les sommets des pics. La flèche indique l'augmentation de la teneur en PbO.

Dans la **Figure IV-24**, on peut voir que le pic dont le sommet est à 131 cm^{-1} , devrait contenir les deux bandes à très basses fréquences (attribuées à des liaisons Pb-O⁻ et Pb-O-Pb) (voir la partie IV.1.2.3). Dans la **Figure IV-23c**, on constate que l'incorporation de 10 mol% Al_2O_3 dans le verre PA60.10, entraîne le regroupement des deux pics à 100 et 141 cm^{-1} (dans le verre PA60.00) pour n'en former qu'un seul à 110 cm^{-1} .

Entre 200 et 600 cm^{-1} (**Figure IV-23a, b**), on observe uniquement une diminution du massif avec la diminution de la teneur en silice (on rappelle que la forme de cette partie dépend fortement de la soustraction de la ligne de base, voir la partie IV.2.3).

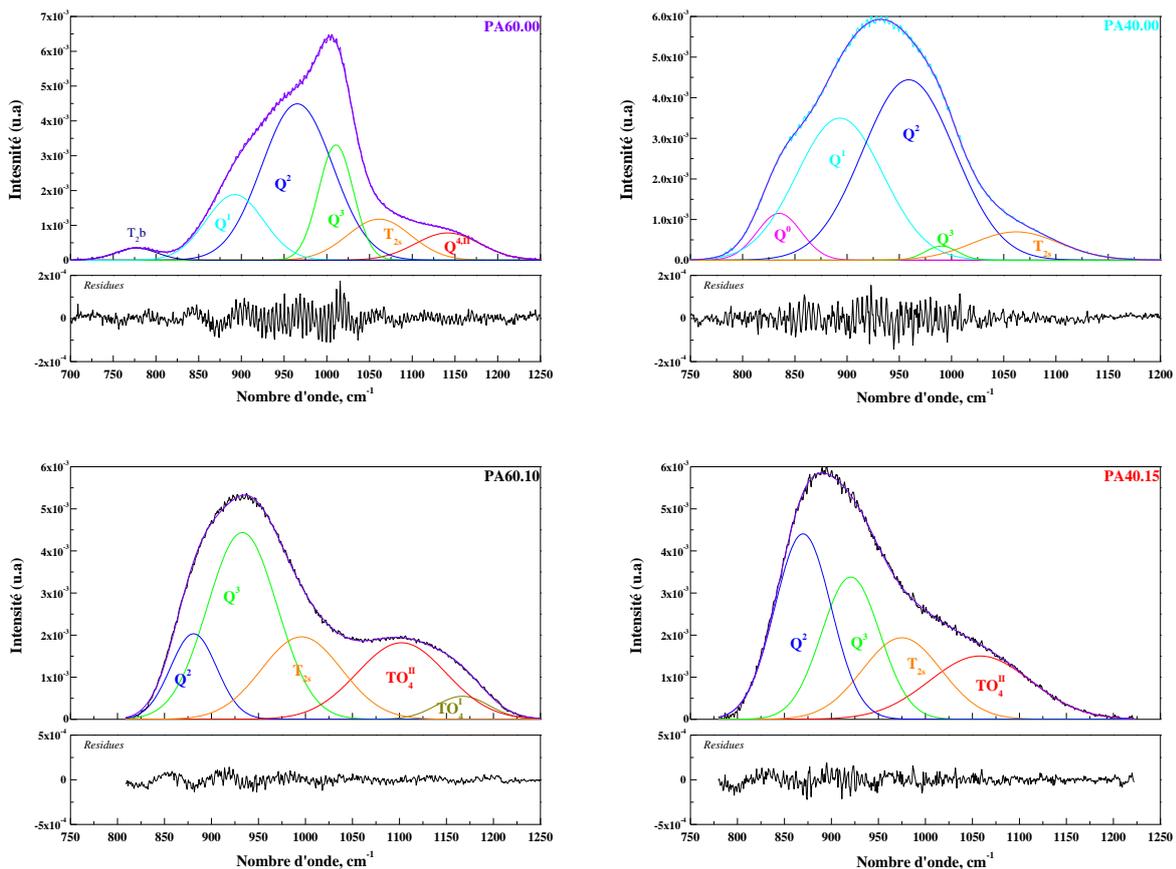
Entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} (**Figure IV-23a, b**), on observe la formation d'une bosse en fonction de la diminution de la teneur en silice. Cette bosse s'élargit à PA40.30 (**Figure IV-23c**) et pourrait contenir plusieurs modes de vibration de liaison T-O-T (avec T = Si, Al) (voir sections IV.1.3 et IV.2.3).

Enfin, dans la dernière partie (entre 800 et 1300 cm^{-1}) (**Figure IV-23a, b**), on observe un déplacement vers les basses fréquences de l'enveloppe ainsi qu'une diminution en intensité en fonction de la diminution de la teneur en silice. Ceci implique une dépolymérisation

continue du réseau même si le rapport Al/Si a augmenté. Cette évolution est plutôt liée à l'augmentation de la teneur en PbO entre PA60.10 et PA40.15 qui passe de 30 à 45 mol%.

Les différentes évolutions observées sur les spectres Raman des verres PA60.10 et PA40.15 (**Figure IV-23a, b**), confirment l'évolution de la T_g qui diminue en fonction de la diminution de la teneur en silice. Cette diminution de T_g est due à une dépolymérisation du réseau vitreux.

A teneur fixe en silice (**Figure IV-23c et d**), on peut voir que l'augmentation de teneur en alumine (de R=0 à R=1) réduit fortement la dépolymérisation du réseau (voir partie IV.1.2). Cet effet de réduction de la dépolymérisation du réseau en fonction de l'augmentation de la teneur en alumine, peut être vérifié dans la **Figure IV-25**. Dans cette figure, on présente les résultats de la déconvolution de l'enveloppe à haute fréquence des verres PA60.00, PA60.10, PA60.20, PA40.00 PA40.15 et PA40.30.



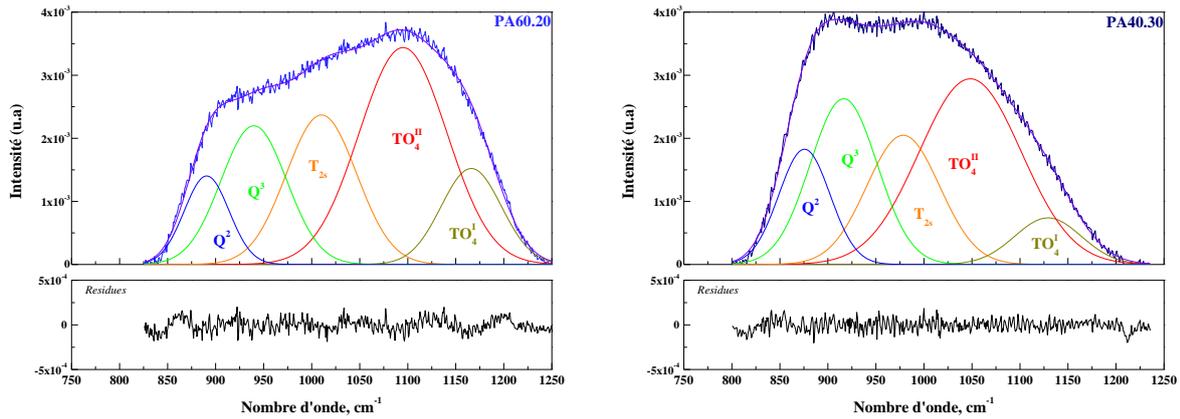


Figure IV-25 : Déconvolution de la région (800-1250 cm^{-1}) des spectres Raman normalisés à l'aire, des compositions PA60.00, PA60.10, PA60.20, PA40.00, PA40.15 et PA40.30.

Dans la **Figure IV-25**, on observe clairement l'effet de la substitution à teneur fixe en silice à 60 et 40 mol%. Pour les verres à 60 mol% comme pour les verres à 40 mol%, en fonction de l'augmentation de la substitution Al/Pb, on observe une augmentation des espèces totalement polymérisées (TO_4) et une diminution des espèces moins polymérisées (Q^3 et Q^2). Maintenant, si on compare la déconvolution des spectres PA60.10 et PA40.15, on observe l'effet du plomb sur la dépolymérisation du réseau. En effet, dans le spectre PA60.10, on observe que l'espèce Q^3 est majoritaire alors que dans le spectre PA40.15, c'est l'espèce Q^2 qui est majoritaire.

Enfin, les résultats de la déconvolution des spectres PA60.10 et PA40.15 sont partiellement en accord avec les suppositions de Prabakar et Rao. (1991). Prabakar et Rao. (1991) ont analysé six verres d'aluminosilicate de plomb par RMN MAS du ^{29}Si (voir Figure I-15, Chapitre I). Parmi les compositions étudiées par Prabakar et Rao. (1991), il y a trois compositions qui nous intéressent particulièrement. Ces trois verres ont les compositions chimiques suivantes : verre n°1 (60 mol% SiO_2 -10 mol% Al_2O_3 -30 mol% PbO), verre n°2 (50 mol% SiO_2 -10 mol% Al_2O_3 -40 mol% PbO) et verre n°3 (40 mol% SiO_2 -10 mol% Al_2O_3 - 50 mol% PbO). Les deux premiers verres correspondent, respectivement aux verres PA60.10 et PA50.10 de cette étude. Le verre n°3 présente une composition chimique proche du verre PA40.15. Dans leur étude, Prabakar et Rao. (1991) indiquent que dans le verre n°1 et le verre n°2 (PA60.10 et PA50.10 dans notre cas), seules les espèces Q^3 se forment. A partir des déconvolutions des verres PA60.10 (**Figure IV-25**) et PA50.10 (**Figure IV-18**), on constate que l'espèce Q^3 est certes majoritaire, mais elle ne peut pas à elle seule expliquer la

déconvolution de toute l'enveloppe. De la même manière, Prabakar et Rao. (1991) considèrent que seules les espèces Q^2 se forment dans le verre n°3. Or, dans la déconvolution du verre PA40.15, on voit que l'espèce Q^2 est majoritaire, mais on ne peut pas déconvoluer l'enveloppe avec une seule bande. Ce résultat souligne l'importance de multiplier les études sur les verres d'aluminosilicate de plomb afin d'affiner les différentes hypothèses avancées dans ce travail.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a discuté de l'effet de l'incorporation de l'aluminium en tant que formateur de réseau dans les verres de silicates de plomb. Ainsi, on a pu constater que les propriétés macroscopiques et structurales des verres binaires, subissent un changement important (viscosité, polymérisation, etc.) avec l'incorporation de l'aluminium. De plus, on a pu voir que le rôle du plomb ne semble pas suivre la tendance des alcalins et les alcalino-terreux dans les verres méta-alumineux. En effet, au vu des données actuelles et issues de ce travail de thèse, le plomb assurerait principalement le rôle de compensateur de charge, mais pourrait avoir aussi un rôle secondaire de modificateur de réseau. Enfin, étant donné la littérature limitée sur les verres PAS, d'autres expériences et analyses restent à faire afin de confirmer ou contredire les différentes hypothèses avancées dans ce chapitre.

Références

- Adams, D. M., Stevens, D. C., 1977. Single-crystal vibrational spectra of tetragonal and orthorhombic lead monoxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 1096-1103.
- Allwardt, J. R., Keun Lee, S., Stebbins, J. F., 2003. Bonding preferences of non-bridging O atoms: Evidence from ^{17}O MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 88(7), 949-954.
- Benna, P., TRIBAUDINO, M. A. R. I. O., Brun, E., 1996. The structure of ordered and disordered lead feldspar ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). *American Mineralogist*, 81(11-12), 1337-1343.
- Brawer, S. A., White, W. B., 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23(2), 261-278.
- Bruno, E., Facchinelli, A., 1972. Al, Si configurations in lead feldspar. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 136(1-6), 296-304.
- Buchenau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A. J., Ahmad, N., Phillips, W. A., 1986. Low-frequency modes in vitreous silica. *Physical Review B*, 34(8), 5665.
- Courtens, E., Foret, M., Hehlen, B., Vacher, R., 2001. Vibrational modes of glasses. *Solid State Commun.* 117:187–200.
- Doweidar, H., 1998. Density–structure correlations in $\text{Na}_2\text{O–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 240(1), 55-65.
- Doweidar, H., 2017. Density of $\text{CaO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glasses with $(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1$; the hidden factors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 344-348.
- Hehlen, B., Courtens, E., Vacher, R., Yamanaka, A., Kataoka, M., Inoue, K., 2000. Hyper-Raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica. *Physical Review Letters*, 84(23), 5355.
- Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A., Inoue, K., 2002. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307, 87-91.
- Hehlen, B., Neuville, D. R., 2015. Raman response of network modifier cations in aluminosilicate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(10), 4093-4098.
- Lee, S. K., Stebbins, J. F. (1999). The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84(5-6), 937-945.
- Lee, S. K., Stebbins, J. F., 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An ^{17}O NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 1109-1119.
- Le Losq, C., 2012. Rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux: implications volcanologiques. Thèse de doctorat. Université Paris-Diderot-Paris VII).

- Le Losq, C., Neuville, D. R., 2013. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chemical Geology*, 346, 57-71.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., Massiot, D., 2014. The role of Al^{3+} on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 495-517.
- Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39(1-2), 92-96.
- Long, D. A., 1977. Raman spectroscopy (Vol. 206). New York: McGraw-Hill.
- McMillan, P., Piriou, B., Navrotsky, A., 1982. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11), 2021-2037.
- McMILLAN, P., Piriou, B., 1983. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 55(2), 221-242.
- McMILLAN, P., Piriou, B., 1983. Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure-a review. *Bull. Mineral*, 106(5), 7-75.
- McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P.H., Reynard, B., 1994. A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim.Cosmochim. Acta* 58, 3653–3664.
- Mysen, B. O., Virgo, D., Kushiro, I., 1981. The structural role of aluminum in silicate melts; a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *American Mineralogist*, 66(7-8), 678-701.
- Mysen, B. O., Virgo, D., Seifert, F. A., 1982. The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*, 20(3), 353-383.
- Mysen, B. O., 1990. Role of Al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, and $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. *American Mineralogist*, 75, 120-134.
- Neuville, D. R., Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), 1011-1019.
- Neuville D.R., 1992. Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus. Thèse de l'Université Paris VII. 350pp.
- Neuville, D. R., Mysen, B. O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1727-1737.
- Neuville, D. R., Cormier, L., Massiot, D., 2004a. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ²⁷Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), 5071-5079.
- Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A. M., Briois, V., Massiot, D., 2004b. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*, 213(1), 153-163.

- Neuvillle, D. R., Cormier, L., Ligny, D. D., Roux, J., Flank, A. M., Lagarde, P., 2008b. Environments around Al, Si, and Ca in aluminat and aluminosilicat melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist*, 93(1), 228-234.
- Neuvillle, D.R., De Ligny, D., Henderson, G.S., 2014. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Rev. Mineral. Geochem.* 78, 509–541.
- Novikov, A. N., Neuvillle, D. R., Hennet, L., Gueguen, Y., Thiaudière, D., Charpentier, T., Florian, P., 2017. Al and Sr environment in tectosilicat glasses and melts: Viscosity, Raman and NMR investigation. *Chemical Geology*, 461, 115-127.
- Prabakar, S., Rao, K. J., 1991. MAS NMR studies of ternary silicat glasses. *Philosophical Magazine B*, 64(4), 401-411.
- Seifert, F. A., Mysen, B. O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAl}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *American Mineralogist* 67(7-8), 696-717.
- Sharma, S. K., Mammone, J. F., Nicol, M. F., 1981. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature* 292,140-141.
- Sharma, S. K., Philpotts, J. A., Matson, D. W., 1985. Ring distributions in alkali-and alkaline-earth aluminosilicat framework glasses-a Raman spectroscopic study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 71, 403-410.
- Stebbins, J. F. (2016). Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology.
- Takahashi, S., Neuvillle, D. R., Takebe, H., 2015. Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 411, 5-12.
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicat melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13), 2605-2612.

V. Etude des verres de silicates de calcium et de plomb (PbO-CaO-SiO₂)

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats d'une étude menée sur le mélange de Pb et Ca dans des silicates fondus. L'intérêt d'effectuer une étude sur les verres de silicates de calcium et de plomb, est double. D'une part, par analogie à l'effet de mélange de deux alcalins (connu sous l'appellation « effet d'alcalin-mixte »), on pourrait voir si on obtient un effet similaire pour le mélange Pb et Ca dans des verres silicatés. L'effet d'alcalin-mixte correspond à la variation des propriétés physiques des verres (viscosité, coefficient d'expansion thermique, etc.) suite à la substitution progressive d'un oxyde alcalin par un autre, dans une série de verres (Isard, 1969 ; Day, 1976). Neuville et Richet (1991) ont observé, un effet similaire à « l'effet d'alcalin-mixte » dans le mélange de deux cations alcalino-terreux (Ca et Mg). D'autre part, cette étude permettra d'avoir des informations sur l'effet de l'incorporation du calcium dans les silicates de plomb, préalable à l'étude de la dévitrification (voir Chapitre VI). En effet, Gruener et al. (2001) évoquent l'existence de deux processus de relaxation dans les verres d'aluminosilicate de calcium. Le processus de relaxation le plus rapide, dans ces verres CAS, correspond au déplacement du calcium. Ainsi, le calcium est susceptible de présenter un déplacement à une température plus inférieure que les autres constituants du réseau silicaté. Cette mobilité du Ca est, selon Neuville et al. (2008b), responsable du changement observé sur le pré-seuil des spectres XAS du diopside (verre et cristal). Par conséquent, via l'étude du mélange de Pb et Ca, on pourrait voir si on obtient la même évolution des propriétés macroscopiques et structurales évoquées sur le diopside (Neuville et Richet, 1991 ; Neuville et al., 2008b). Si on obtient des résultats similaires, on pourrait s'attendre à une nucléation plus facile par un changement d'environnement autour du calcium.

La majorité des verres PCS synthétisés, ont un rapport PbO/CaO = 1 (**Figure V-1**). Ainsi, par analogie aux verres aluminosilicatés, on va appeler ces compositions comme étant de joint (R=1) (PCS). D'autre part, on a synthétisé un verre à 50 mol% SiO₂ (PC50.12,5). Les résultats du verre PC50.12,5, seront présentés dans la deuxième partie. Les données de ce verre vont être comparées aux données des verres à 50 mol% SiO₂ (PA50.00 et PC50.25). On rappelle que le premier nombre dans le nom des verres (PA, PC), correspond à la teneur de la silice en mol%, que le deuxième nombre correspond à la teneur en Al₂O₃ ou en CaO en mol%, et qu'on obtient la teneur en PbO (en mol%) par soustraction.

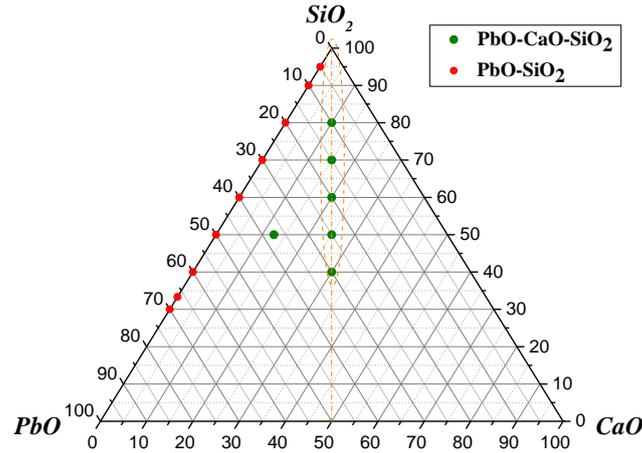


Figure V-1 : Compositions étudiées dans le diagramme $PbO-CaO-SiO_2$. Les points en vert représentent les compositions nominales en mol.%

V.1 Etudes des compositions du joint ($R=PbO/CaO=1$)

V.1.1 Densité et volume molaire

Les densités et les volumes molaires des verres PC80.10, PC70.15, PC60.20, PC50.25 et PC40.30 (joint ($R=1$)) ont été tracés en fonction de mol% SiO_2 et présentés dans la **Figure V-2**. Les densités des verres étudiés sont reportées dans le **Tableau II-1**.

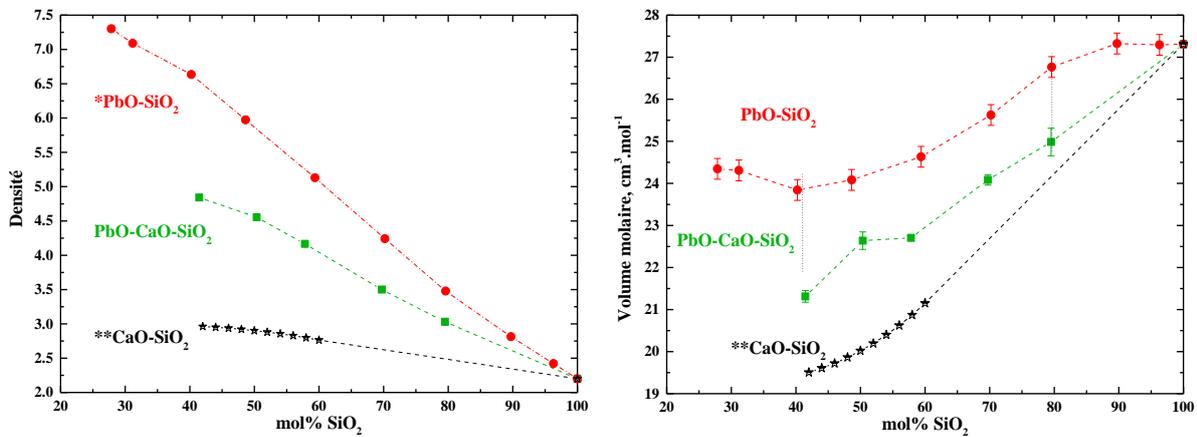


Figure V-2 : Densités et volumes molaires des verres PC80.10, PC70.15, PC60.20, PC50.25 et PC40.30, reportés en fonction de mol% SiO_2 . *données présentées dans le Chapitre III, ** (*Bansal et Doremus, 1986. handbook*).

Dans la **Figure V-2**, on a rajouté les données des densités et des volumes molaires des verres binaires $PbO-SiO_2$ (présentées dans le Chapitre III) et des verres $CaO-SiO_2$ (*Bansal et Doremus, 1986. handbook*).

À partir de la **Figure V-2**, on observe une augmentation presque linéaire de la densité des verres PCS, en fonction de la diminution de la teneur en silice. On observe une déviation de la linéarité à partir de PC50.25. Cette déviation est plus apparente sur l'évolution du volume molaire, qui présente une diminution linéaire de $27.31 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $22.71 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre SiO_2 et PC60.20, suivie d'une faible diminution pour PC50.25 ($V_M = 22.63 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$) avant de diminuer encore et atteindre $21.31 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour PC40.30. Cette évolution peut s'expliquer par le simple fait que, pour le verre PC50.25, le rapport molaire PbO/CaO est égal à 1.20 et est différent de 1. Ainsi, dans cette composition, on a plus de PbO que de CaO. Par conséquent, on a une densité plus importante que celle attendue. On suppose donc que cet excès de PbO est à l'origine de la déviation de la linéarité du volume molaire pour PC50.25. Si le rapport PbO/CaO était égal à 1 pour PC50.25, on imagine que la valeur du volume molaire serait inférieure à la valeur actuelle. Ainsi, on pourrait dire que l'évolution du volume molaire entre 80 et 40 mol% SiO_2 dans les verres PCS, suit la même évolution du V_M que dans les verres binaires (PS et CS), c'est-à-dire une diminution continue du volume molaire. D'autre part, on observe que les densités ainsi que les volumes molaires des verres PCS sont au milieu des données des deux systèmes binaires. Cette caractéristique ne peut pas s'expliquer par un seul effet de changement de rayon ionique entre Pb^{2+} et Ca^{2+} , car les valeurs des rayons ioniques respectifs sont presque équivalentes : $\text{Pb}^{2+} \sim 1 \text{ à } 1.3 \text{ \AA}$ (CN de 4 à 8) et $\text{Ca} \sim 1 \text{ à } 1.1 \text{ \AA}$ (CN de 4 à 8) (Shannon, 1976). Ainsi, on suppose qu'un changement structural pourrait être à l'origine d'une telle diminution.

Par ailleurs, le verre PA80.10 présente un phénomène d'opalescence (**Figure V-3**). Ce phénomène ne va pas être détaillé dans cette étude. Des photos du verre sont présentées ici pour donner des idées à des éventuels projets sur les verres de silicates de calcium et de plomb, pour une étude des mécanismes d'apparition de l'opalescence dans ces verres.

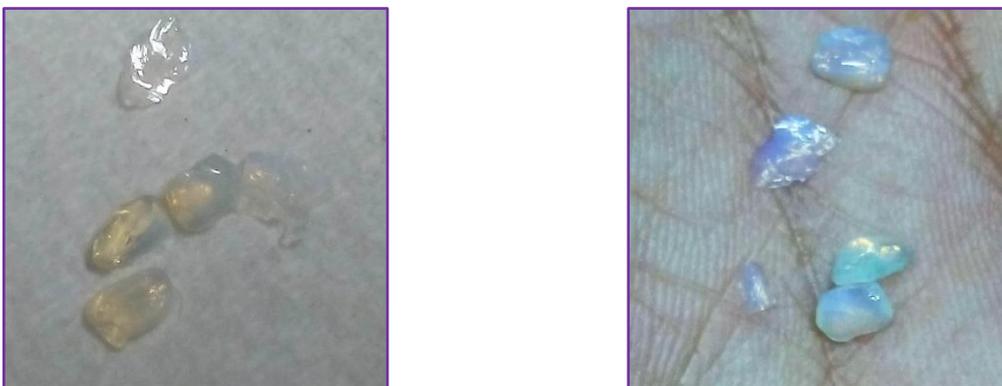


Figure V-3 : deux photos de mêmes morceaux du verre PC80.10, présentant un phénomène d'opalescence.

V.1.2 Viscosité et transition vitreuse

Les viscosités des verres PC60.20 et PC50.25 sont présentées dans la **Figure V-4a**. De la même manière que pour les densités, et afin de voir l'effet du mélange des deux cations métalliques, on a tracé la viscosité du verre PC50.25 [(Pb,Ca)SiO₃] dans la **Figure IV-4b**, ensemble avec les courbes de viscosité des deux verres PbSiO₃ (chapitre III) et CaSiO₃ (Neuville et Richet, 1991).

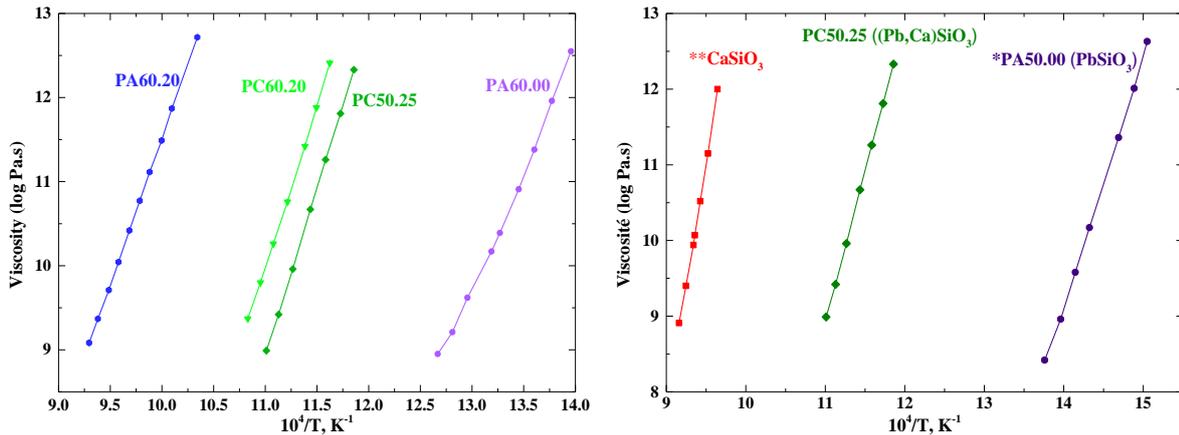


Figure IV-4 : Viscosité (log Pa.s) en fonction de l'inverse de la température, a) des verres PA60.00, PA60.20, PC60.20 et PC50.25), b) comparaison entre [(Pb,Ca)SiO₃], PbSiO₃ et CaSiO₃ (Neuville et Richet, 1991).

Les données de viscosité ont été fittées à l'aide de l'équation TVF (voir partie IV.1.2). Les paramètres TVF obtenus sont répertoriés dans le **Tableau V-1**. Dans ce tableau, on a ajouté les T_g des verres du joint (R=1) ainsi que la T_g du verre PC50.12,5.

Tableau V-1 : Paramètres de l'équation TVF (A, B, T₁ et σ la déviation du modèle TVF) et les températures de transition vitreuse T_{gvis} et T_{gATD} (mesuré avec une rampe de 5K/min).

Produit	A	B	T ₁	σ	T _{gvis} (K)	T _{gATD} (K)
PC80.10	-	-	-	-	-	942.2
PC70.15	-	-	-	-	-	929
PC60.20	-10.926	9795.8	440.4	0.01	868	882
PC50.25	-18.238	16136	315.6	0.02	849	856
PC40.30	-	-	-	-	-	847
PC50.12,5	-	-	-	-	-	776

À partir de la **Figure V-4a**, et en comparant les courbes de viscosité des deux verres PA60.20 et PC60.20 par rapport au verre PA60.00, on constate que la substitution de 20 mol% de PbO par Al₂O₃ donne une viscosité plus forte que la substitution de PbO par CaO, pour les mêmes proportions. Ceci est tout à fait compréhensible étant donné le rôle différent

de l'aluminium, qui se comporte comme un formateur de réseau (voir partie IV.1), et du calcium qui est un modificateur de réseau. De plus, on observe une diminution de la viscosité de PC60.20 à PC50.25 avec l'augmentation de Pb et Ca. D'autre part, la courbe de viscosité de la composition PC50.25 a été comparée aux courbes de viscosité des verres PbSiO_3 et CaSiO_3 (**Figure V-4b**). À travers cette comparaison, on peut voir que la courbe de viscosité du verre $(\text{Pb,Ca})\text{SiO}_3$ est au milieu des deux courbes de viscosité des verres binaires. Ceci indique que l'effet du calcium sur la dépolymérisation du réseau silicaté est beaucoup moins important que celui du plomb. Étant donné que la viscosité de PbSiO_3 sera toujours inférieure à celle de $(\text{Pb,Ca})\text{SiO}_3$, il est impossible d'obtenir un minimum de viscosité pour les verres PCS. Ainsi, contrairement aux études sur les alcalins et les alcalino-terreux (Isard, 1969; Neuville et Richet, 1991), on pourrait dire qu'on n'a pas un effet de mélange idéal mais plutôt un mélange non-aléatoire des atomes de Pb et Ca. Ce résultat implique que, la répartition des cations Ca et Pb ne s'effectue pas de manière aléatoire. Cet effet de mélange non-idéal a déjà été observé dans un mélange de cations ayant des charges différentes (Neuville, 2005, pour (Sr, Na) et Neuville, 2006 pour (Ca, Na)). Ces résultats de viscosité sur les verres PbO-CaO-SiO_2 sont confirmés par l'évolution de la température de transition vitreuse (**Figure V-5**). Dans cette figure, on a ajouté les données des verres du système binaire PbO-SiO_2 .

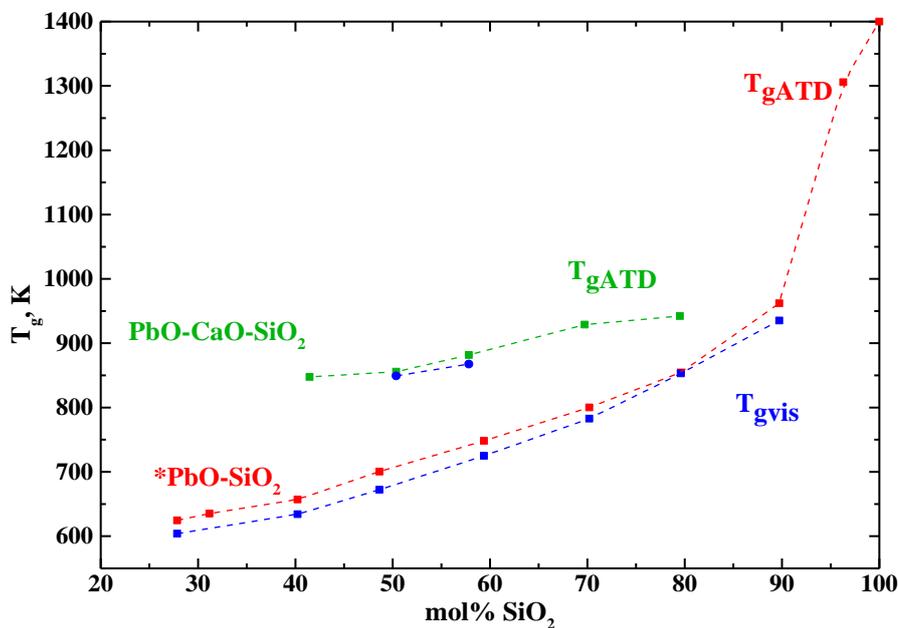


Figure V-5: Températures de transition vitreuse des verres PC80.10, PC70.15, PC50.25 et PC40.30 (joint $R=1$), reportés en fonction de mol% SiO_2 . * PbO-SiO_2 (données présentées dans le Chapitre III).

À partir de la **Figure V-5**, on peut dire que la T_g des verres de silicates de calcium et de plomb dépend de la composition chimique. En effet, on observe une diminution de T_g moins forte entre PC80.10 et PC70.15 qu'entre PC70.15 et PC60.20. Cette évolution, et comme on va le voir par la suite via les analyses Raman, est d'origine structurale. C'est-à-dire qu'on a un changement de structure plus important après PC70.15. D'autre part, et comme on a pu voir pour les courbes de viscosité, on constate que toutes les compositions (PCS) du joint ($R=PbO/CaO=1$) ont des T_g plus importantes que celles des verres binaires (PS). De plus, on constate que l'écart de T_g augmente avec la diminution de la teneur en silice. Afin de comprendre ces différentes évolutions qui, là encore, vont à l'encontre de ce qui existe dans la littérature pour le mélange de cations de même charge électronique, on a effectué des analyses structurales par spectroscopie Raman.

V.1.3 Spectroscopie Raman

a) Description des spectres

Les spectres Raman, enregistrés à température ambiante et normalisés à l'aire, des verres PC80.10, PC70.15, PC50.25 et PC40.30 sont reportés sur la **Figure V-6**, ensembles avec le spectre de SiO_2 .

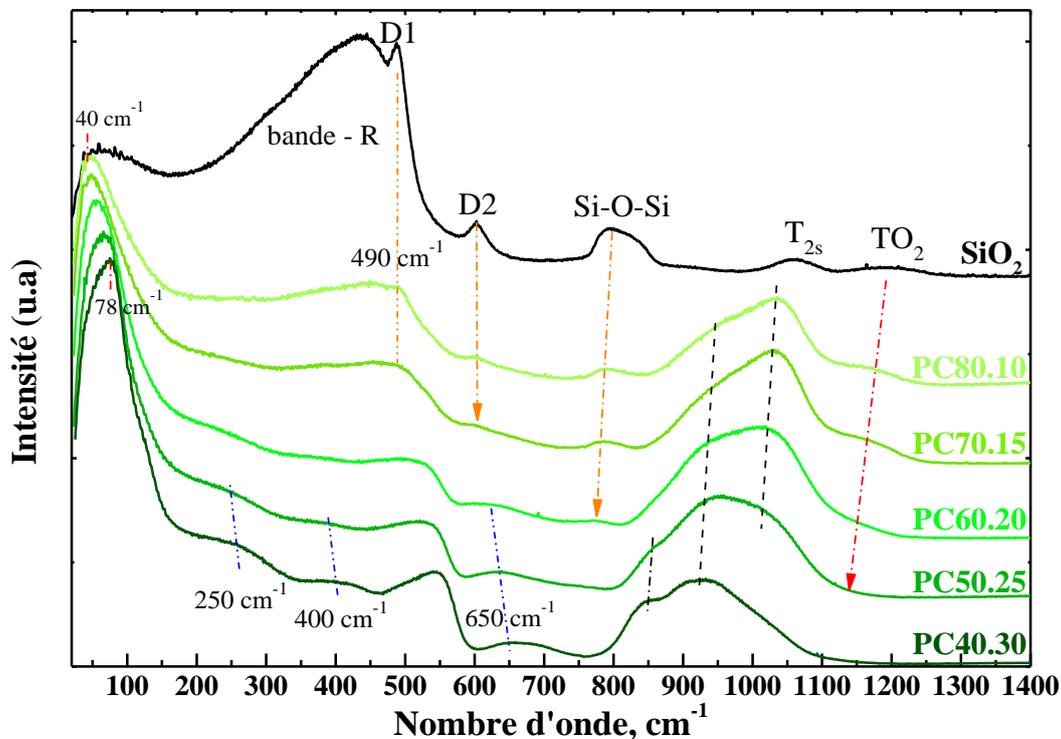


Figure V-6 : Spectres Raman normalisés à l'aire des verres SiO_2 , PC80.10, PC70.15, PC50.25 et PC40.30

Les spectres présentés dans cette figure montrent des changements importants en fonction de la composition chimique. L'évolution des différents pics observés dans ces spectres, est résumée dans le **Tableau V-2**. La description des spectres Raman est appréhendée ici aussi en quatre parties : une première partie à très basses fréquences (25-200 cm^{-1}), une deuxième partie à basses fréquences (200-600 cm^{-1}), une troisième partie à fréquences intermédiaires (600-800 cm^{-1}) et une quatrième partie à hautes fréquences (800-1250 cm^{-1}). Cette segmentation permet de mieux appréhender les changements survenus dans les différentes parties.

Dans la première partie des spectres, on observe un déplacement du boson de 40 cm^{-1} en fonction de l'augmentation des teneurs en Pb et Ca. Dans les spectres Raman des verres PC50.25 et PC40.30, on observe un pic à 78 cm^{-1} . On va voir par la suite que le pic à 78 cm^{-1} est différent du pic boson et correspond à des liaisons Pb-O. D'autre part, on observe la formation d'un léger épaulement entre 100 et 150 cm^{-1} dans le spectre du verre PC40.30 (le plus riche en PbO). Afin de bien voir cette évolution, on a présenté cette zone dans la **Figure V-7**.

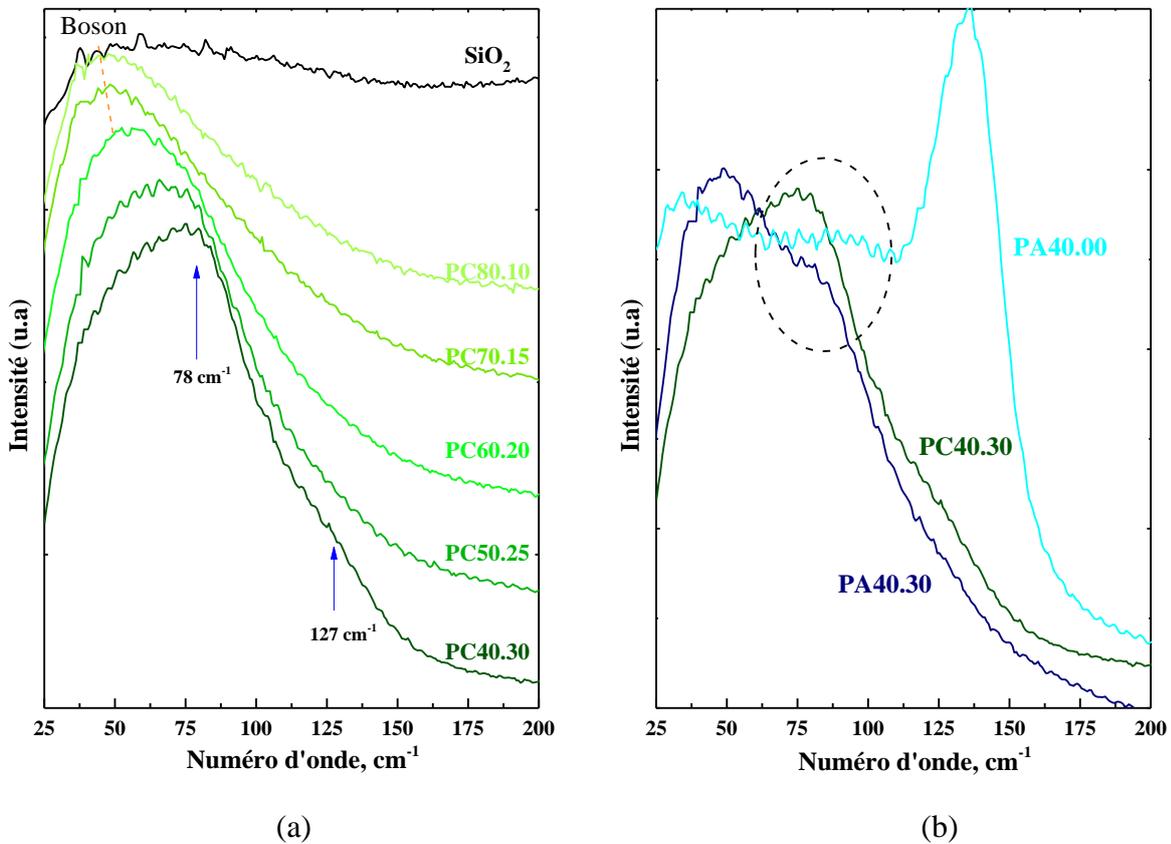


Figure V-7 : Partie à très basses fréquences (25-200 cm^{-1}) des spectres Raman normalisés à l'aire des verres: a) SiO_2 , PC80.10, PC70.15, PC50.25 et PC40.30 (spectres décalés), b) comparaison entre PA40.00, PA40.30 et PC40.30 (spectres non décalés).

À partir de la **Figure V-7a**, on voit que cette allure du spectre peut être décomposée en deux tendances. En effet, de SiO₂ jusqu'à PC60.20, on a un déplacement du pic boson vers les hautes fréquences, puis à partir de PC50.25, on observe l'apparition d'un pic situé à 78 cm⁻¹ et un léger épaulement à 127 cm⁻¹. Comme le pic à 78 cm⁻¹ et l'épaulement à 127 cm⁻¹ sont plus visibles pour le verre PC40.30, on a superposé dans la **Figure V-7b**, la partie à très basses fréquences des trois compositions PA40.00, PA40.30 et PC40.30 (spectres non décalés). Dans cette dernière figure, on constate que le sommet à 78 cm⁻¹ dans le spectre du verre PC40.30 est situé dans la même zone que celle du pic à 90 cm⁻¹ pour PA40.00 et celle de l'épaulement à 85 cm⁻¹ pour PA40.30, ces deux derniers ayant été attribués précédemment à des liaisons Pb-O ioniques. Par conséquent, on peut dire que le sommet à 78 cm⁻¹ dans le verre PC40.30 pourrait correspondre à la liaison Pb-O ionique. De la même manière, on peut attribuer le léger épaulement à 127 cm⁻¹ à des liaisons covalentes Pb-O-Pb. Les déplacements chimiques de ces pics vers les basses fréquences, entre les verres binaires et les verres ternaires, pourraient être dus à la distorsion des liaisons Pb-O par l'ajout d'un troisième cation dans la structure du verre.

Dans la deuxième partie des spectres, entre 200 et 600 cm⁻¹ (**Figure V-6**), avec l'augmentation des teneurs en PbO et CaO, on observe une diminution importante du massif autour de 450 cm⁻¹, contenant la bande *R* et le pic *DI*, ainsi que la diminution du pic *D2*. L'intensité de ces bandes diminue de façon simultanée avec l'incorporation de Pb et Ca. En effet, avec l'augmentation de la teneur en PbO et CaO, on observe un regroupement de la bande *R* et du pic *DI* et la formation d'une large bande à 500 cm⁻¹ pour le verre PC70.15. Cette large bande se déplace vers les hautes fréquences en fonction de l'augmentation de la teneur en PbO et CaO, pour devenir plus étroite pour le verre PC40.30 (avec un sommet à 550 cm⁻¹). D'autre part, à partir de PC50.25, on observe l'apparition de deux bandes à 250 et 400 cm⁻¹. Les bandes à 250 cm⁻¹ et 550 cm⁻¹ sont déjà présentes dans les verres PbO-SiO₂ (**Figure V-8**). Cependant, comme on peut le constater dans la **Figure V-8**, les bandes à 250 cm⁻¹ et 550 cm⁻¹ sont plus abondantes dans les verres PCS que dans les verres PS. Par ailleurs, la bande à 400 cm⁻¹ n'a pas été observée dans les verres PS. Dans les verres PS, on a la présence d'une faible bande à 350 cm⁻¹.

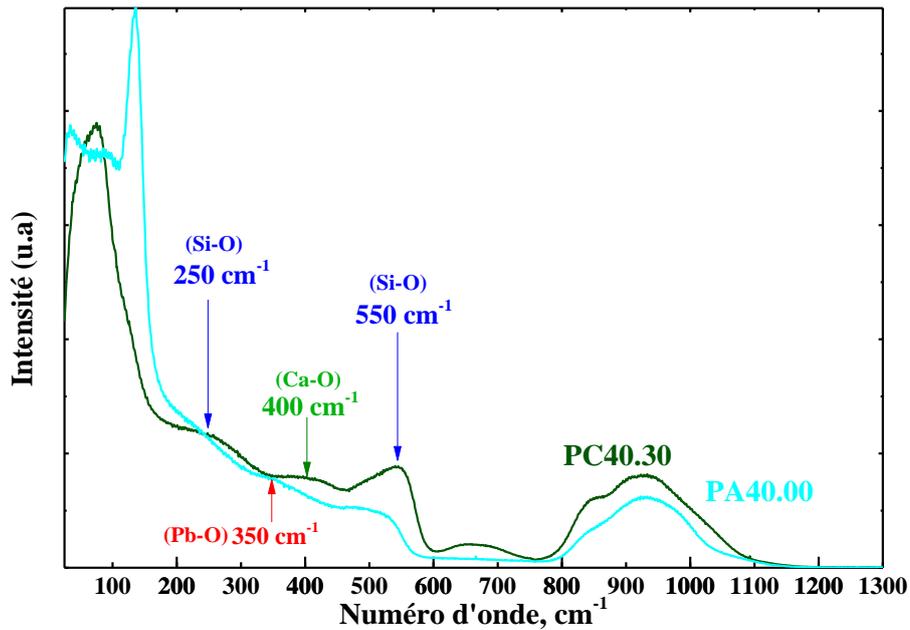


Figure V-8 : Spectres Raman normalisés à l'aire des verres PA40.00 et PC40.30. Les flèches indiquent l'attribution des bandes à 250, 350, 400 et 550 cm^{-1} .

En se référant à l'étude Raman de Richet et al. (1998) sur la diopside, on pourrait attribuer les bandes à 250 et 550 cm^{-1} à des modes de vibrations de chaînes de silice déformées. D'autre part, dans différentes études Raman sur des verres CaO-SiO₂ (Yin et al., 1986 ; Richet et al., 1998 ; Voron'ko et al., 2002 ; Kalampounias et al., 2003 ; Neuville, 2006), on observe une bande à $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande à $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ est généralement attribuée à des modes de vibration de liaisons Ca-O. Ainsi, on pourrait dire que la bande dont le sommet est à 400 cm^{-1} dans les verres PCS pourrait être due à des modes de vibration de liaisons Ca-O. Par analogie à l'étude de Richet et al. (1998), les modes de vibration de la liaison Ca-O dans les verres PCS pourront être de flexion et/ou d'étirement. Enfin, sur le spectre Raman du monoxyde de plomb (poudre) présenté dans l'étude de Worrell et Henshall (1978), on observe la présence d'un faible pic à $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$. Donc, la bande à 350 cm^{-1} dans les verres PS pourrait provenir de mode de vibration de liaisons Pb-O.

Dans la troisième partie, entre 600 et 800 cm^{-1} (Figure V-6), avec la diminution de la teneur en silice, on observe une diminution d'intensité des pics à 602 cm^{-1} (D2) et à 800 cm^{-1} (Si-O-Si). Ces deux pics évoluent de façon différente. Le pic à 800 cm^{-1} diminue progressivement en intensité et se déplace vers les basses fréquences, de SiO₂ jusqu'à PC60.20 avant de disparaître à PC50.25. La fréquence du pic à 602 cm^{-1} reste stable de SiO₂ jusqu'à PC70.15, mais son intensité diminue. À partir de PC60.20, on observe l'apparition d'un nouveau pic à 620 cm^{-1} . En fonction de l'augmentation de la teneur en PbO et CaO, ce

nouveau pic se déplace vers les hautes fréquences et devient de plus en plus large. Ce pic devient plus large pour le verre PC40.30 et présente un sommet à 650 cm^{-1} . Si la diminution de l'intensité de la bande à 800 cm^{-1} et du pic à 602 cm^{-1} est liée à la dépolymérisation du réseau silicaté, l'apparition d'un pic à 620 cm^{-1} (qui est situé à 650 cm^{-1} pour le verre PC40.30) est principalement liée à l'introduction du Ca dans le réseau. En effet, ce pic à 650 cm^{-1} a été observé dans plusieurs études Raman de verres CaO-SiO₂ (Yin et al., 1986 ; Richet et al., 1998 ; Karlsson et al., 2005 ; Kalampounias et al., 2003). D'après ces études, le pic à 650 cm^{-1} pourrait être attribué à des modes de vibrations mixtes (flexion et étirement) de liaisons Si-O-Si, présentes dans une structure dépolymérisée. Cependant, la nature asymétrique de ce pic semble indiquer la contribution de plusieurs bandes à sa forme.

Dans la quatrième partie ($800\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) (**Figure V-6**), on observe une augmentation en intensité et un déplacement vers les basses fréquences en fonction de l'augmentation de la teneur en PbO et CaO. De plus, l'allure de l'enveloppe à hautes fréquences évolue fortement en fonction de la composition chimique. Dans le spectre du verre PC80.10, on observe la présence de deux pics à 1188 et 1033 cm^{-1} et un épaulement à 945 cm^{-1} . En augmentant la teneur en PbO et CaO, on observe une diminution de l'intensité des deux pics à 1188 et 1033 cm^{-1} et une augmentation de l'intensité de l'épaulement à 945 cm^{-1} . Cet épaulement devient le pic principal pour le verre PC50.25. D'autre part, on observe l'apparition d'un nouveau pic à 850 cm^{-1} (**Figure V-6**) qui devient plus prononcé pour le verre PC40.30. D'autre part, on constate que l'allure des enveloppes à hautes fréquences des spectres Raman des verres PS (Chapitre III) et PCS se ressemblent (**Figure V-9**).

Les évolutions des pics observés sur les spectres Raman de la **Figure V-6**, sont présentées dans le **Tableau V-2**.

Tableau V-2 : Nombre d'onde (cm^{-1}) des différents pics observés sur les spectres Raman des verres PC80.10, PC70.15, PC50.25 et PC40.30. ep, épaulement ; b, bande.

Produit	PC80.10	PC70.15	PC60.20	PC50.25	PA40.30
<i>boson</i>	40	43	45	47	47
<i>ep75</i>	-	-	-	74	78
<i>ep125</i>	-	-	-	125	127
<i>b250</i>	-	-	-	248	255
<i>b400</i>	-	-	-	393	401
<i>D1</i>	490	490	-	-	-
<i>D2</i>	602	602	-	-	-
<i>b650</i>	-	-	618	624	650
<i>Pic800</i>	801	786	773	-	-
<i>Pic850</i>	-	-	-	855	850
<i>Pic945</i>	946	940	935	931	926
<i>Pic1033</i>	1033	1031	1022	1017	-
<i>Pic1200</i>	1180	1166	1150	1141	-

Comme mentionné précédemment, l'allure de l'enveloppe à hautes fréquences dans les spectres Raman des verres PCS, ressemble plus à l'allure de l'enveloppe des verres PS qu'à celle de l'enveloppe de verres CS (Mysen et al., 1982; Kalampounias et al., 2003 ; Karlsson et al., 2005 ; Micoulaut et al., 2005; Neuville 2006). Cependant, dans la **Figure V-9**, on observe quelques différences. Dans cette figure, on voit que l'enveloppe du verre PA80.00 est moins large que celle du verre PC80.10, mais son intensité est plus importante. Cette tendance change avec l'augmentation de la teneur en PbO et CaO (voir **Figure V-8**). En effet, dans la **Figure V-8**, on observe que la largeur ainsi que l'intensité de l'enveloppe du verre PC40.30 sont plus importantes que celle du verre PA40.00.

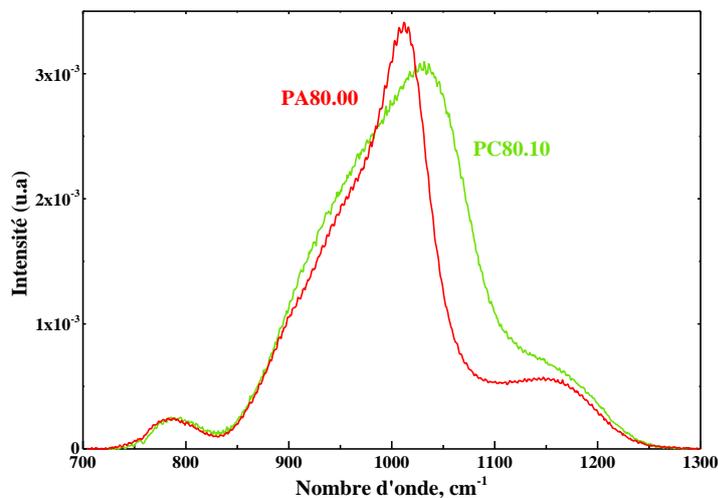
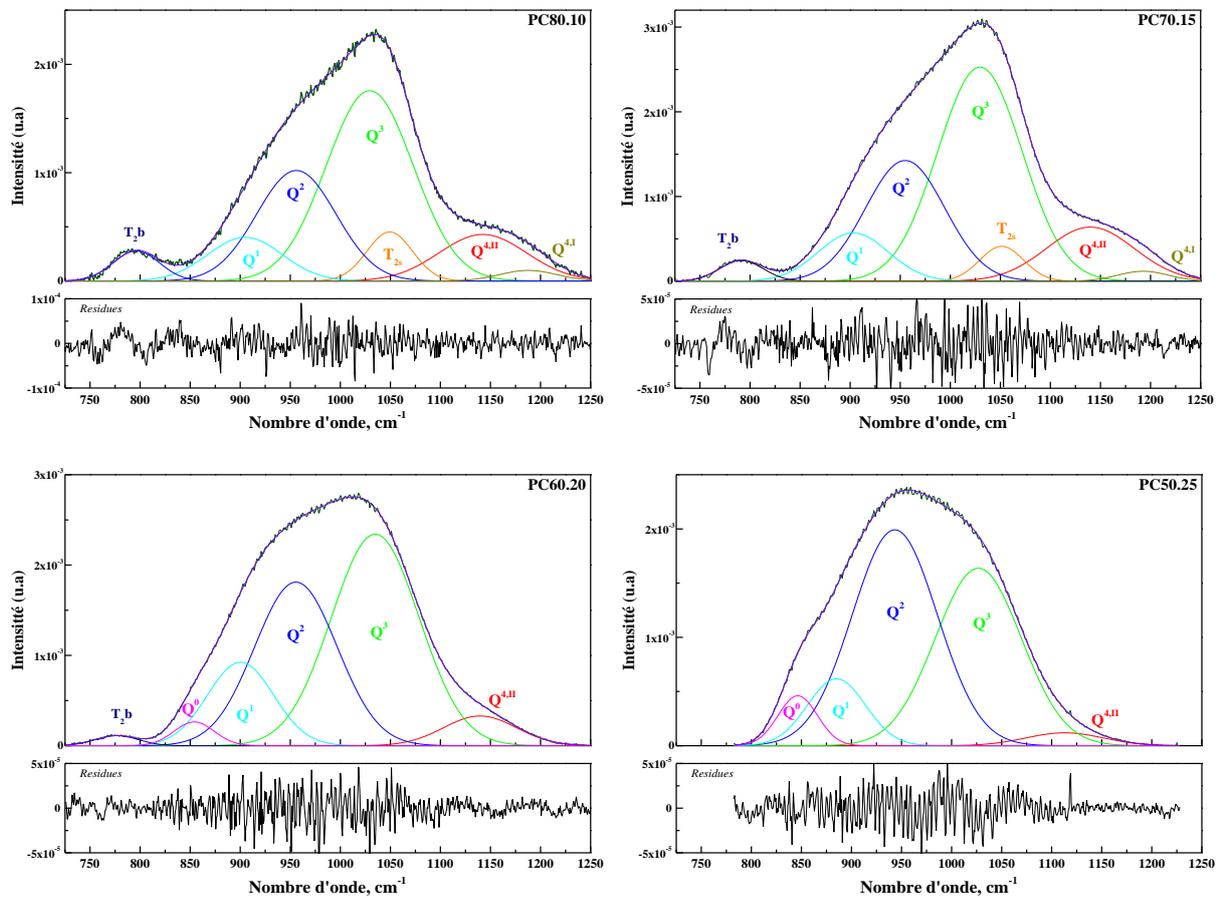


Figure V-9 : Superposition de l'enveloppe ($800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman des verres PA80.00 et PC80.10.

On a insisté sur la comparaison des allures de spectres afin que le lecteur puisse saisir les différences entre les spectres PCS et PS, car ces différences vont induire une déconvolution des spectres PCS différente de celle des spectres PS (voir Chapitre III.2).

b) Déconvolution de l'enveloppe (800-1250 cm^{-1})

Les déconvolutions des enveloppes à hautes fréquences des spectres Raman des verres PCS, le long du joint ($R=\text{PbO}/\text{CaO}=1$), sont reportés dans la **Figure V-10**. La déconvolution a été effectuée suivant le même mode opératoire décrit auparavant (voir partie III.2 et partie IV.1.3).



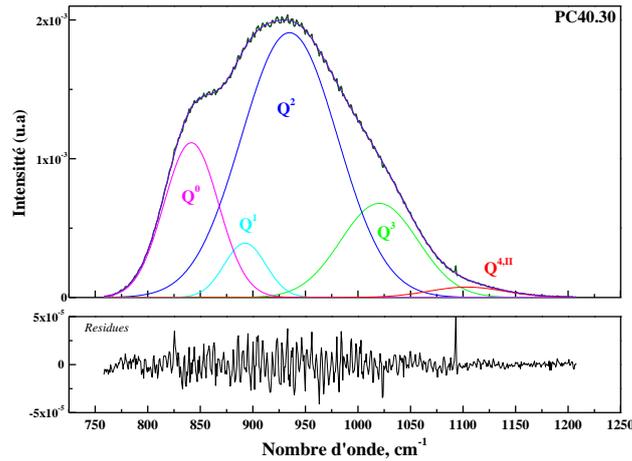


Figure V-10 : Déconvolution de la région à hautes fréquences ($800-1250\text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman normalisés à l'aire.

Tel qu'annoncé précédemment, la déconvolution de spectres PCS est différente de celle des verres PS (PbO-SiO_2). Ainsi, on peut voir que les déconvolutions n'ont pas été réalisées avec les mêmes bandes. Pour les verres PC80.10 et PC70.15, 6 bandes à 1190, 1140, 1050, 1030, 955 et 905 cm^{-1} ont été nécessaires pour déconvoluer les spectres. Cependant, à partir du verre PC60.20, 5 bandes ont été utilisées à 1040, 1030, 955, 905 et 850 cm^{-1} . La différence concerne principalement le pic à 1050 cm^{-1} qui ne figure plus dans les spectres à partir de la composition PC60.20. Il est probable que ce pic soit intégré dans le pic à 1030 cm^{-1} à partir de la composition PC60.20. Les différentes bandes à 1190, 1140, 1050, 1030, 955 et 905 cm^{-1} et 850 cm^{-1} , et en se référant aux déconvolutions des verres PS, peuvent être attribuées, respectivement aux espèces tétraédriques $Q^{4,I}$, $Q^{4,II}$, T_{2s} , Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 .

A partir de la **Figure V-10**, on s'aperçoit que l'enveloppe à hautes fréquences des verres PC80.10 et PC70.15 sont presque les mêmes. La seule différence réside dans l'intensité des bandes, qui est plus importante dans PC70.15. Ceci pourrait expliquer l'évolution de la T_g discutée auparavant et qui montre une faible diminution de la T_g entre les deux verres (**Figure V-5**). D'autre part, on observe que la bande à 1030 cm^{-1} (attribuée aux espèces Q^3) présente un maximum d'intensité dans l'enveloppe du verre PC70.15 (c'est-à-dire à 30 mol% de cations modificateurs (Pb + Ca)). Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le verre PA70.00 (30 mol% de PbO) (voir partie III.2, article). En effet, dans la déconvolution des verres PS, l'espèce Q^3 est majoritaire à 70 mol% SiO_2 . Cependant, la taille de bande à 1030 cm^{-1} (Q^3) est plus importante dans les verres PCS. De plus, l'espèce Q^3 demeure l'espèce majoritaire pour le verre PC60.20 (PCS), alors que c'est l'espèce Q^2 qui devient majoritaire pour le verre PA60.00 (verre PS, voir Chapitre III.2, article). Ceci implique que le réseau vitreux est plus

dépolymérisé dans les verres PS. Ce résultat indique l'effet plus important du plomb par rapport au calcium dans la dépolymérisation du réseau silicaté.

D'autre part, dans la **Figure V-10**, l'espèce Q^2 devient l'espèce majoritaire dans PC50.25. Dans les verres PCS, l'espèce Q^2 continue d'augmenter au-delà de 50 mol% SiO_2 . Or, dans les verres PS, on a observé une diminution de l'espèce Q^2 à partir de 50 mol% SiO_2 (voir Chapitre III.2, article). De la même manière, l'espèce Q^1 présente une évolution différente entre les verres PCS et les verres PS. En effet, on n'observe pas une augmentation de l'espèce Q^1 à partir de 50 mol% SiO_2 comme c'était le cas dans les verres PS (voir Chapitre III.2, article). Cette évolution est étroitement liée à l'espèce Q^0 qui est plus importante dans les spectres des verres PCS. Ceci peut être facilement montré en comparant les allures des spectres PC40.30 et PA40.00 (**Figure V-8**). Cette évolution importante de l'espèce Q^0 pourrait être corrélée à la présence des cations Ca^{2+} . En effet, dans l'étude de Kalampounias et al. (2003) sur des verres de silicate de calcium, il est reporté que la bande à 855 cm^{-1} (attribuée aux espèces Q^0 par les auteurs), présente une intensité très importante à 40 mol% SiO_2 .

Les différentes observations évoquées dans cette section sont plus visibles sur la **Figure V-11**. Les différentes données de la déconvolution sont reportées en ANNEXE-III.

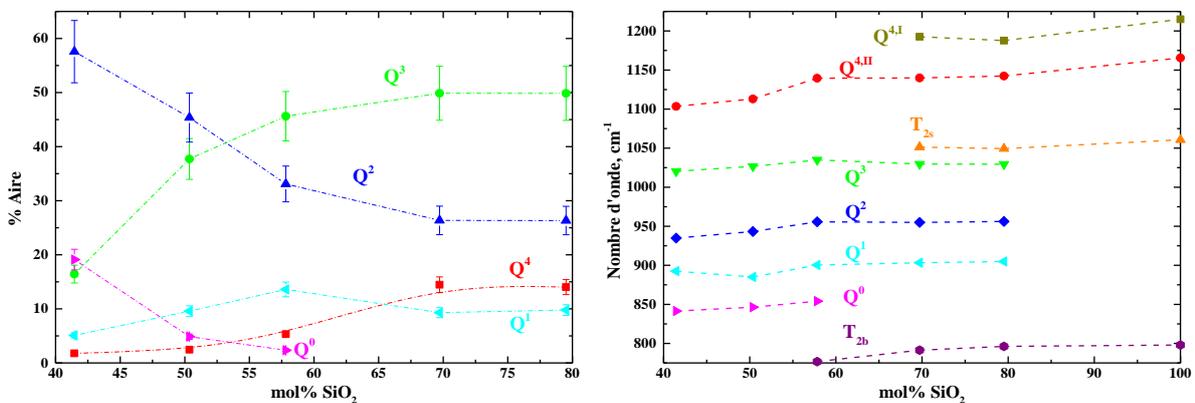


Figure V-11 : a) % d'aire et b) nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes Raman déconvoluées, présentés en fonction de mol% SiO_2 le long du joint ($R=1$).

Dans la **Figure V-11a**, on peut confirmer les observations décrites juste au-dessus. En effet, on voit que le pourcentage d'aire des différentes espèces tétraédriques, varie légèrement entre PC80.10 et PC70.15. De plus, on distingue une variation plus importante à partir de la

composition PC60.20. De la même manière, dans la **Figure V-11b**, on observe un déplacement vers les basses fréquences des différentes espèces Q^n à partir de 60 mol%SiO₂.

V.2 Etudes des compositions du joint (SiO₂= 50 mol%)

Dans cette section, on va principalement comparer les données obtenus sur le verre PC50.12,5 avec les données des verres PA50.00 et PC50.25. Cette comparaison est complétée par les données de la littérature sur le verre CaSiO₃.

V.2.1 Densité et volume molaire

Les densités et les volumes molaires des compositions PA50.00, PC50.12,5, PC50.25 et CaSiO₃ ([Bansal et Doremus, 1986. Handbook](#)) ont été tracés en fonction du rapport CaO/(CaO+PbO) dans la **Figure IV-12**. Les densités des verres étudiés sont reportées dans le **Tableau II-1**.

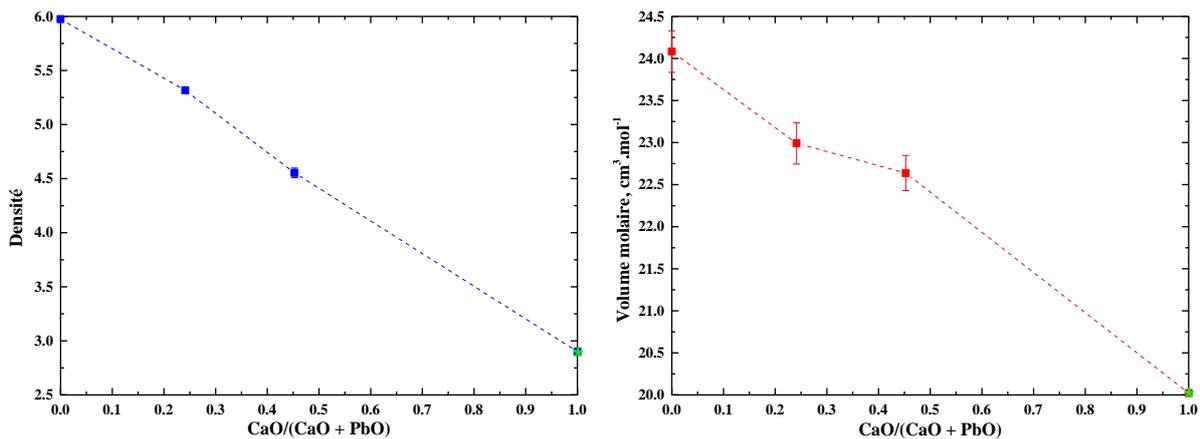


Figure V-12 : Densités et volumes molaires des verres PA50.00, PC50.12,5, PC50.25 et *CaSiO₃(*Bansal et Doremus, 1986. Handbook), reportés en fonction de CaO/(CaO+PbO).

Dans la **Figure V-12**, on observe une diminution continue de la densité ainsi que du volume molaire en fonction de la substitution Ca/Pb à teneur de silice constante. La déviation de la linéarité dans le V_M à 0.45 (PC50.25) et tel qu'expliqué précédemment, pourrait être due à la présence de plus de Pb dans le réseau. D'autre part, la densité du verre PC50.12,5 est intermédiaire entre les densités des verres PA50.00 et PC50.25.

V.2.2 Transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse déterminées par analyse thermique différentielle (ATD) des verres PA50.00, PC50.12,5, PC50.25 sont présentées dans la **Figure IV-13**. Dans cette figure, on a ajouté la T_g du verre CaSiO_3 (Neuville et Richet, 1991), calculée à partir de mesures de viscosité.

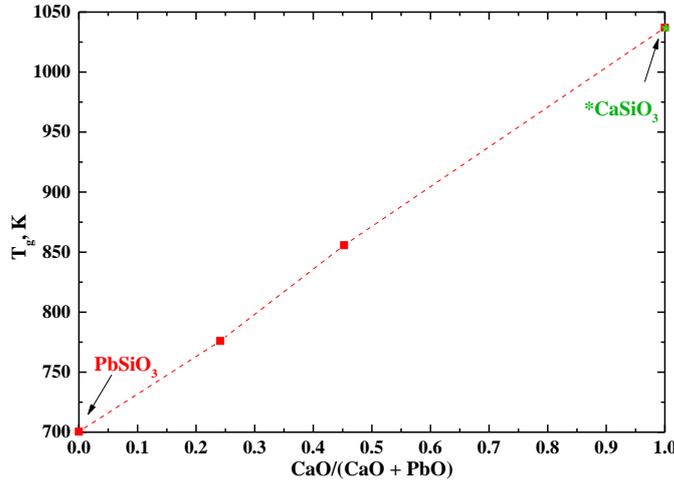


Figure V-13 : Evolution de la température de transition vitreuse des verres PA50.00, PC50.12,5, PC50.25 et *CaSiO₃ (*Neuville et Richet, 1991) en fonction de CaO/(CaO+PbO).

Dans la **Figure V-13**, on observe que la T_g augmente de façon linéaire en fonction de la substitution Ca/Pb. De plus, on peut vérifier le caractère intermédiaire de la composition PC50.12,5 ((CaO/(CaO+PbO) ~0.25). En effet, la T_g du verre PC50.12,5 se situe au milieu des T_g des verres PA50.00 et PC50.25. De la même manière que pour les verres PCS (joint (R=1)), cette évolution de la T_g à teneur fixe de silice, montre l'absence d'un effet similaire à l'effet « alcalin-mixte », contrairement au cas du mélange (Mg, Ca) dans Neuville et Richet (1991), qui présente un effet similaire.

V.2.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman normalisés à l'aire des verres PA50.00, PC50.12,5, PC50.25 avec et sans décalage sont reportés sur la **Figure IV-14a, b**.

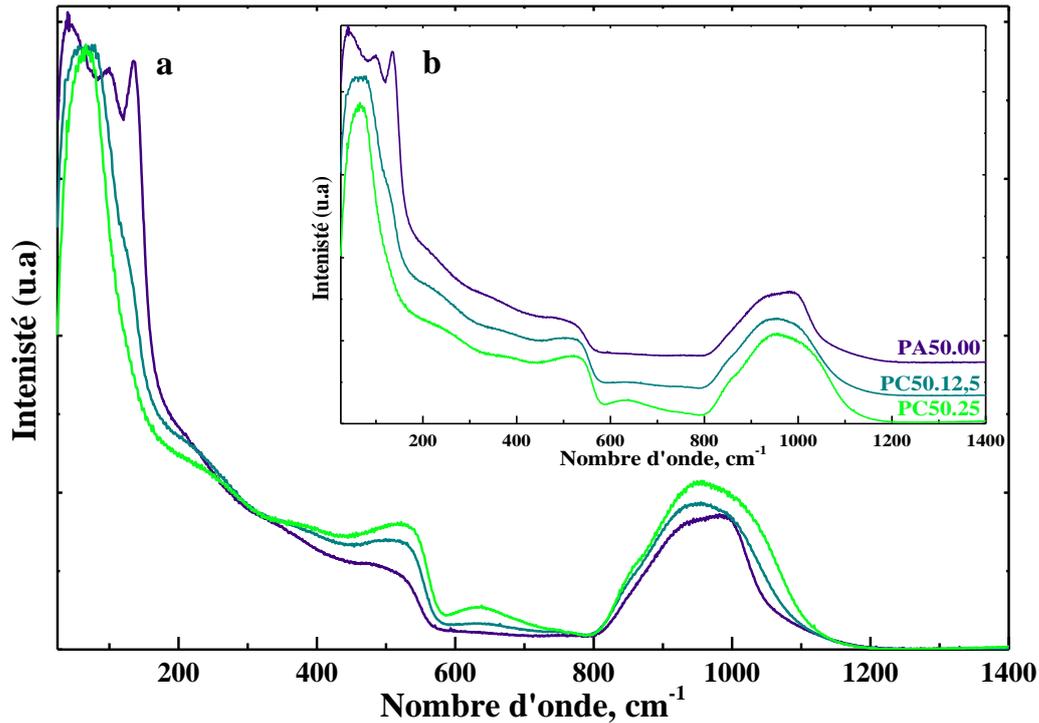


Figure IV-14 : Spectres Raman normalisés à l'aire des verres PA50.00, PC50.12,5 et PC50.25 ; a) spectres non décalés. b) spectres décalés.

Dans la **Figure IV-14**, on observe que l'allure générale des spectres change progressivement en fonction de l'augmentation de la teneur en calcium. Ces changements sont visibles sur les 4 parties : entre 0 et 200 cm^{-1} , on observe une diminution importante d'intensité du pic à 141 cm^{-1} et un déplacement vers les basses fréquences. Ceci pourrait impliquer un changement structural autour du plomb. De la même manière, on a un déplacement du pic à 100 cm^{-1} vers les basses fréquences (voir la section V.1.3a). Entre 200 et 600 cm^{-1} , on observe les modifications décrites auparavant concernant les bandes à 250, 400 et 550 cm^{-1} (voir la section V.1.3a). Entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , on observe que le large pic à 650 cm^{-1} est déjà présent dans PC50.12,5, mais que son intensité est moins prononcée que dans le verre PC50.25. Enfin, dans la dernière partie (entre 800 et 1300 cm^{-1}), on observe une transformation de l'enveloppe avec l'introduction du calcium (PC50.12,5). Après l'introduction du calcium (verre PC50.12,5), on garde la même allure de l'enveloppe dans le spectre Raman du verre PC50.25. La seule différence réside dans la taille de l'enveloppe. Cette évolution de la taille de l'enveloppe, en fonction de l'augmentation de la substitution Ca/Pb, est a priori accompagnée par une diminution des NBO. Ces résultats sont plus visibles dans la déconvolution de l'enveloppe à hautes fréquences des spectres Raman des verres PA50.00, PA50.12,5 et PA50.25 (**Figure IV-15**).

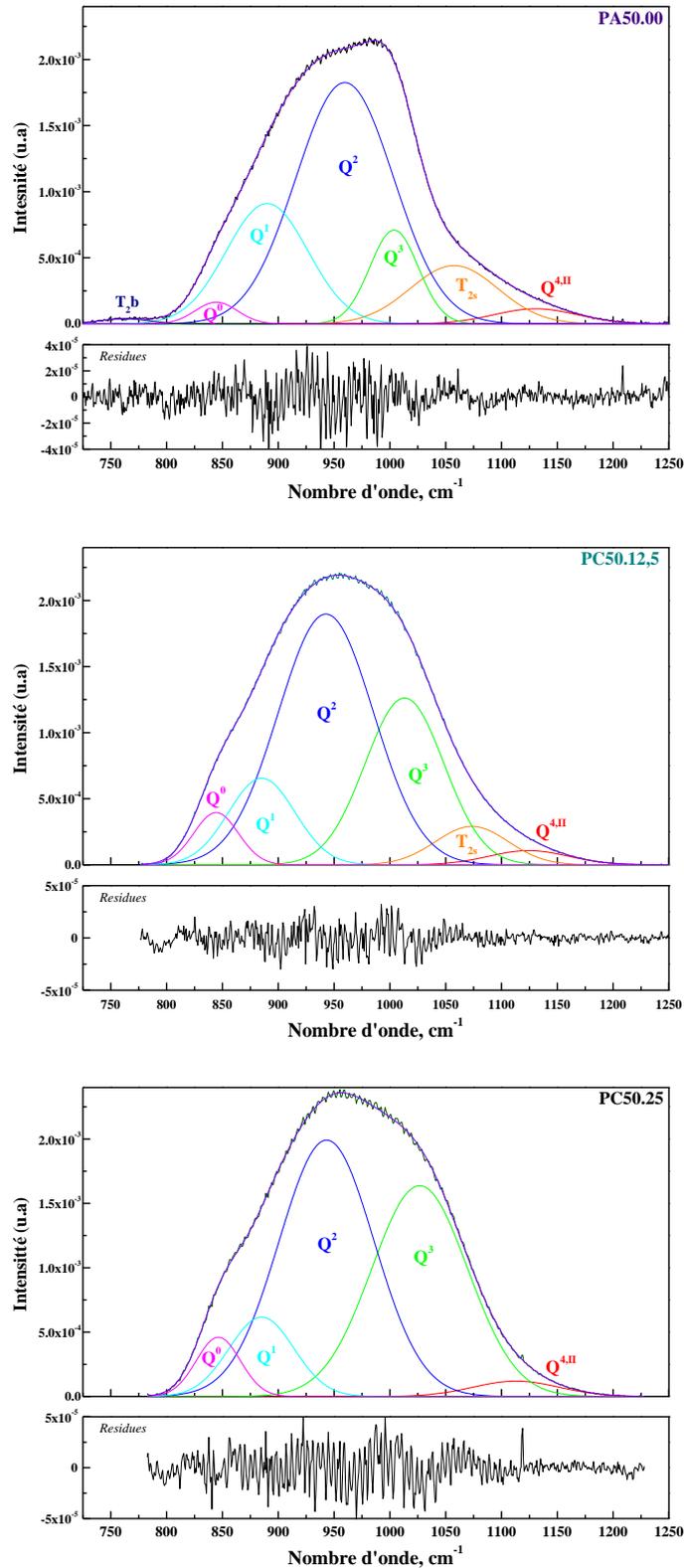


Figure IV-15 : Déconvolution de la région ($800-1250 \text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman normalisés à l'aire, des verres PA50.00, PC50.12,5 et PC50.25.

Dans la **Figure IV-15**, on observe clairement une augmentation de l'espèce tétraédrique Q^3 en fonction de la substitution Ca/Pb. De la même manière, on observe une

augmentation en intensité du pic à 950 cm^{-1} , attribué aux espèces Q^2 . Cette augmentation des espèces Q^2 pourrait aussi être corrélée à l'évolution du pic à 550 cm^{-1} et par conséquent confirmer l'augmentation de chaînes de silice dans les verres PCS. Ces évolutions des espèces Q^n sont en bon accord avec l'augmentation de la T_g en fonction de l'augmentation du rapport $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{PbO})$. Ainsi, cette tendance à la polymérisation du réseau confirme que l'effet du plomb seul sur la modification du réseau silicaté est plus important que l'effet du mélange (Ca, Pb).

Conclusion

Dans ce chapitre, on a discuté de l'effet de la substitution Ca/Pb. Dans le joint ($R=1$), on a observé que la diminution du V_M des verres PCS est plus importante que celle des verres PS, mais moins importante que celle des verres CS. D'autre part, dans le joint ($R=1$) comme dans le joint (à 50 mol% SiO_2), on a pu voir que la viscosité ainsi que la T_g des verres PS sont inférieures à celles des verres PCS. Ainsi, on a pu juger que le mélange (Pb,Ca) est non-idéal et qu'il ne présente pas un effet similaire à l'effet d'alcalin mixte. De plus, on a pu observer des changements importants dans les spectres Raman marqués par une enveloppe à hautes fréquences d'intensité plus importante que celle des verres PS. La déconvolution de cette enveloppe nous a permis de constater une augmentation des BO dans les verres PCS par rapport aux verres PS. Par conséquent, une dépolymérisation moins importante.

Références

- Bansal, N. P., Doremus, R. H., 1986). Handbook of Glass Properties Academic. Orlando, FL, p56.
- Day, D. E., Rindone, G. E., 1962. Properties of soda aluminosilicate glasses: I, refractive index, density, molar refractivity, and infrared absorption spectra. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(10), 489-496.
- Day, D. E., 1976. Mixed alkali glasses—their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21(3), 343-372.
- Isard, J. O., 1969. The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(3), 235-261.
- Kalampounias, A. G., Papatheodorou, G. N., Yannopoulos, S. N., 2003. Inelastic light scattering from $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 322(1), 35-40.
- Karlsson, C., Zanghellini, E., Swenson, J., Roling, B., Bowron, D. T., Börjesson, L., 2005. Structure of mixed alkali/alkaline-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy. *Physical Review B*, 72(6), 064206.
- Micoulaut, M., Malki, M., Simon, P., Canizares, A., 2005. On the rigid to floppy transitions in calcium silicate glasses from Raman scattering and cluster constraint analysis. *Philosophical Magazine*, 85(28), 3357-3378.
- Neuville, D. R. (2005). Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(2), 112-118.
- Neuville, D. R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, 229(1), 28-41.
- Neuville, D. R., Cormier, L., Ligny, D. D., Roux, J., Flank, A. M., Lagarde, P., 2008b. Environments around Al, Si, and Ca in aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist*, 93(1), 228-234.
- Richet, P., Mysen, B. O., Ingrin, J., 1998. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy of diopside and pseudowollastonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(6), 401-414.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- Voron'ko, Y. K., Ushakov, S. N., Guochang, J., Jinglin, Y., 2002. Phase transformations and melt structure of calcium metasilicate. *Inorganic materials*, 38(8), 825-830.
- Worrell, C. A., Henshall, T., 1978. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(3), 283-299.
- Yin, C. D., Okuno, M., Morikawa, H., Marumo, F., Yamanaka, T., 1986. Structural analysis of CaSiO_3 glass by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of non-crystalline solids*, 80(1-3), 167-174.

VI. Etude des Vitrocéramiques

VI.1 Introduction

Dans la présentation schématique de l'évolution du volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température pour une substance vitrifiable (voir **Figure I-2**, chapitre I, état de l'art), on a vu que la formation d'un verre ou d'un cristal est étroitement liée à la vitesse de refroidissement. Si le verre a suscité l'intérêt de l'homme depuis longtemps, le phénomène de cristallisation dans les verres n'as pas été exploité. En 1730, René-Antoine Ferchault de Réaumur fut le premier à s'intéresser à la cristallisation des verres afin de fabriquer de la porcelaine (voir ouvrage « du Verre au cristal », 2013, chapitre 1). Cependant, ce n'est qu'à partir de 1953, avec la découverte des vitrocéramiques par S. Donald Stookey, que l'exploitation de ce phénomène a pris de l'ampleur.

- **Les vitrocéramiques**

Le terme vitrocéramique est bien connu de nos jours pour un cas particulier, les plaques de cuisson transparentes. D'autres applications de vitrocéramiques ont vu le jour comme les implants dentaires, les miroirs de télescopes, etc (Allix et Cormier, 2013) mais, ce terme désigne avant tout un domaine de la science des matériaux plus vaste que l'application, les verres dévitrifiés. Donc, une vitrocéramique est un matériau obtenu par dévitrification d'un verre. En effet, une vitrocéramique est constituée d'une matrice vitreuse dans laquelle un ensemble de cristaux sont répartis. Selon les propriétés souhaitées et en contrôlant la cristallisation, la proportion, la nature et la taille des cristaux peuvent varier. Le taux de cristallisation peut ainsi couvrir une large gamme, de quelques pourcent à plus de 90% en volume.

- **La cristallisation**

La cristallisation dans les verres est de deux types : la cristallisation en surface et la cristallisation en volume. Le mécanisme de cristallisation est divisé en deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline (**Figure VI-1**). La nucléation est le phénomène responsable de la formation de ces deux types de cristallisation (en volume et en surface). La nucléation correspond à la formation de germes initiaux, elle est induite par un traitement thermique légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse du verre (**Figure VI-1**). Si la nucléation est homogène (c'est-à-dire la formation d'un germe initial s'effectue aléatoirement et de façon spontanée), elle va conduire à une cristallisation en volume du

verre. Si la nucléation est hétérogène, on va avoir une cristallisation en surface. Comme le mécanisme de nucléation homogène est beaucoup plus facilement contrôlable et crée une répartition plus uniforme des cristaux dans le volume du verre, il est souvent plus souhaitable du point de vue des applications. Malheureusement, la nucléation hétérogène est le phénomène prépondérant. Il s'initie à partir des défauts de surface, des parois du creuset, de bulles, d'impuretés, etc.

Afin d'obtenir une cristallisation en volume, même en ayant une nucléation hétérogène au départ, il est commun d'utiliser des agents nucléants. L'agent nucléant va précipiter dans le volume et son interface peut servir à la cristallisation d'une phase secondaire. Ces agents nucléants ont été découverts par S.D. Stookey pour la cristallisation de silicates de lithium par la présence de particules d'argent (Allix et Cormier, 2013). Généralement, ils peuvent être des éléments métalliques dispersés à l'état colloïdal (Au, Ag, Pt, Pd, etc.) ou bien des oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , etc ...) (Allix et Cormier, 2013).

La deuxième étape de la cristallisation est la croissance cristalline. Cette étape intervient une fois qu'un germe atteint une taille critique r^* (taille minimale que doit atteindre un germe pour devenir stable et pouvoir croître). La croissance cristalline s'effectue à une température supérieure à la température de nucléation (Figure VI-1). Lors de ce second traitement thermique, les germes vont croître jusqu'à la taille de cristaux désirée. Même si les étapes de nucléation et de croissance cristalline sont deux processus bien distincts, il est courant qu'elles se recouvrent, entraînant un procédé en une seule étape où la nucléation et la croissance s'effectuent simultanément.

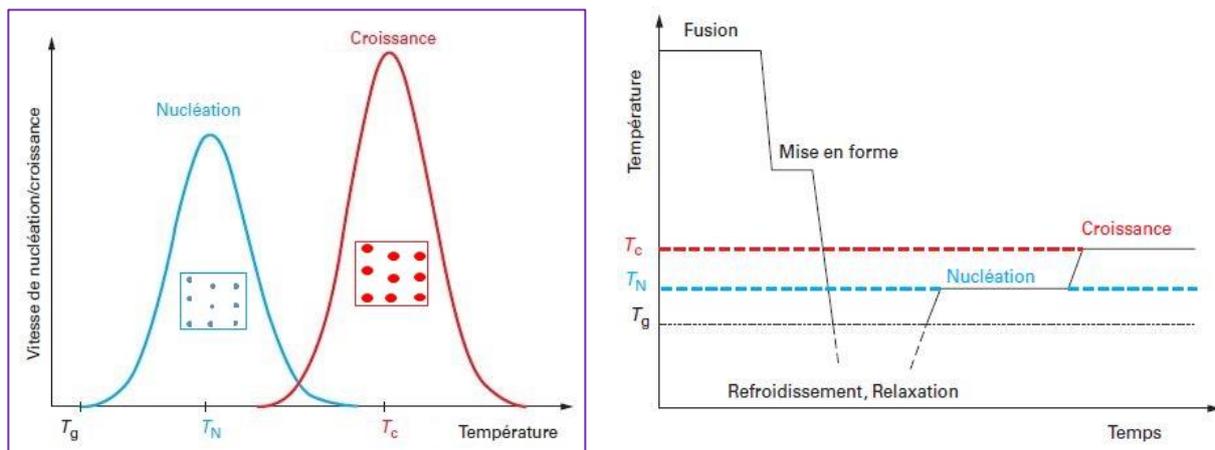


Figure VI-1 :a) évolution en température des vitesses de nucléation et de croissance cristalline, b) procédé classique d'élaboration d'une vitrocéramique, d'après Allix et Cormier (2013).

Dans cette section on n'évoquera pas l'approche théorique de la cristallisation dans les verres, étant donné qu'aucune étude théorique ne sera présentée dans ce chapitre et d'autre part, pour éviter la répétition. Ainsi, on invite le lecteur à se référencer à différentes revues (Fokin et al., 2006 ; Allix et Cormier, 2013 ; Cormier, 2014) qui décrivent bien la théorie classique de nucléation (TCN) ainsi que les nouvelles théories sur la nucléation. En effet, différentes études (Zanotto, 1987 ; Weinberg et Zanotto, 1989 ; Sen et Mukerji, 1999) ont montré un écart entre la théorie classique de nucléation et les résultats expérimentaux, ce qui a permis l'émergence de nouvelles théories. Ces nouvelles théories comme l'approche générale de Gibbs (GGA) et le modèle à deux étapes, sont présentées et discutées dans l'ouvrage collectif «du verre au cristal» (2013, Chapitre 2).

VI.2 Etude des verres dévitrifiés

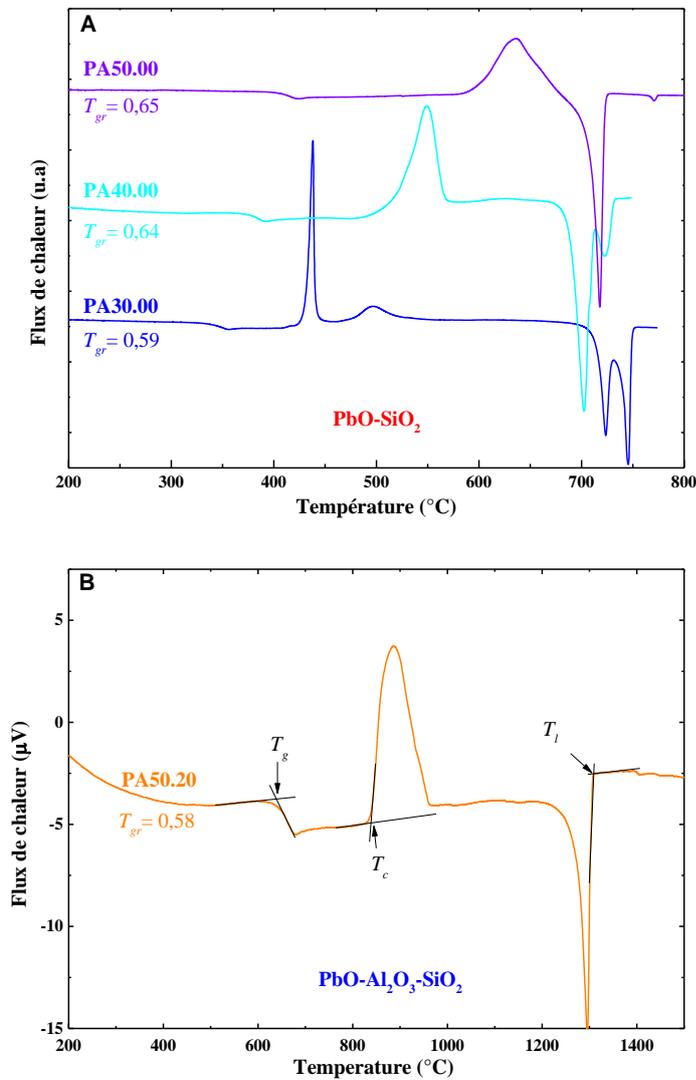
Dans cette section, on va présenter les résultats de dévitrification de quelques verres issus des trois systèmes étudiés dans cette thèse. Les résultats vont être présentés suivant le même ordre utilisé précédemment, c'est-à-dire PS, PAS puis PCS. Cet ordre ne reflète pas l'ordre de l'étude expérimentale de dévitrification. En effet, les verres PCS ont été étudiés en premier, car tel qu'évoqué dans Neuville et al. (2008), la mobilité du calcium pourrait être un paramètre clé dans le processus de nucléation. De plus, CaSiO_3 pourrait présenter une nucléation homogène (Gránásy et al., 1998). Par ailleurs, lors de la fabrication du verre PC50.25, on a obtenu des morceaux de verre cristallisés en volume, ce qui laisse penser à une nucléation en volume.

VI.2.1 Résultats des analyses ATD et calcul de la T_g réduite

Selon les travaux de Zanotto (1987) et Zanotto et Muller (1991), il est démontré qu'une simple règle empirique peut être utilisée pour distinguer le mécanisme de nucléation dans plusieurs systèmes de verres stœchiométriques. Cette règle consiste à calculer la température de transition vitreuse réduite ($T_{gr} = T_g/T_l$, avec T_l : température du liquidus). Pour les compositions à faible valeur de températures de transition vitreuse réduite, $T_g/T_l < 0,58$, les températures des taux maximaux de nucléation, T_{max} , sont légèrement supérieures à T_g et ces systèmes présentent une nucléation homogène (en volume). À l'inverse, pour les verres ayant des valeurs de T_{gr} supérieures à 0.60, seule une nucléation hétérogène est observée. Cette règle ne repose que sur des statistiques d'études à l'échelle de laboratoire. On a utilisé cette règle pour savoir si, parmi les compositions synthétisées dans les deux systèmes ternaires PAS et PCS, il y aurait quelques-unes qui présenteraient une $T_{gr} < 0.58$. Pour les verres

binaires PS, il a déjà été démontré qu'ils présentent une cristallisation en surface (Neiman et al., 1982) ce qui implique une nucléation hétérogène.

Les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle (ATD) de quelques verres ayant des pics de cristallisation bien définis sont présentés dans la **Figure VI-2**.



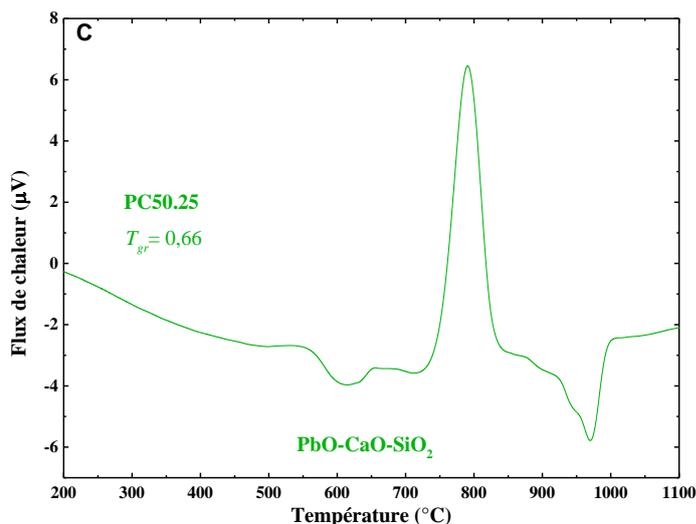


Figure VI-2 : Thermogrammes ATD des verres : A) PA50.00, PA40.00 et PA30.00 ; B) PA50.20 ; C) PC50.25. Vitesse de montée en température (5 °C/min). T_g , T_c , T_l et T_{gr} sont respectivement : température de transition vitreuse, température de cristallisation, température du liquidus et température de transition vitreuse réduite.

Ces thermogrammes ATD permettent de caractériser les évènements de cristallisation puis de dissolution des phases cristallines dans le verre résiduel. La température de fusion des cristaux est communément nommée température de liquidus (T_l). Pour les compositions non-stœchiométriques (la majorité des compositions synthétisées), cette température est déterminée à partir de la fin du pic de fusion des cristaux (**Figure VI-2B**). La température de liquidus est déterminée de cette manière, car ces compositions ne présentent pas toujours une cristallisation congruente (formation de cristaux ayant la même composition chimique que le liquide surfondu). Pour la détermination de la température de transition vitreuse (T_g) dans ce chapitre, j'ai suivi la même méthode que celle utilisée dans le laboratoire LAMAV, en prenant le premier point d'intersection de tangentes. Dans la même figure, on détermine la température de début de cristallisation (T_c). Ces températures restent approximatives étant donné que plusieurs facteurs expérimentaux influent sur les courbes d'analyse thermique (vitesse de montée en température, masse de l'échantillon, granulométrie, etc.) (voir ouvrage « du Verre au cristal », 2013, chapitre 8). Les températures déterminées à partir des thermogrammes (ATD) sont reportées dans le **Tableau VI-1**.

Tableau VI-1 : Températures caractéristiques en (K) de T_g , T_c , T_l et T_{gr} déterminées à partir des thermogrammes ATD. T_{c2} et T_{c3} sont les températures de cristallisation d'échantillons présentant plusieurs pics de cristallisation. Vitesse de montée en température 5K/min.

composition	T_g (K)	T_c (K)	T_{c2} (K)	T_{c3} (K)	T_l (K)	T_{gr}
PA50.00	675	871	-	-	1035	0.65
PA40.00	645	785	865	-	1004	0.64
PA30.00	610	700	748	-	1022	0.59
PA50.20	913	1111	-	-	1581	0.58
PA50.25	971	1290	-	-	1550	0.62
PA60.20	966	1013	-	-	1543	0.63
PA40.30	928	1148	-	-	1560	0.59
PC50.25	833	1021	-	-	1268	0.66
PC40.30	830	974	1042	1138	1361	0.61

A partir de ce tableau, on remarque que certaines compositions présentent plusieurs pics de cristallisation. De même, ces compositions peuvent présenter plusieurs pics de fusion (pics endothermiques, **Figure VI-2A**). Ces pics de cristallisation ne peuvent pas être attribués directement à des phases cristallines bien déterminées. Il convient donc de coupler les analyses thermiques avec d'autres méthodes de caractérisation, notamment *in-situ* (DRX, Raman, Microscopie électronique, etc). Par ailleurs, on constate que la plupart des verres présentent une $T_{gr} > 0.60$ à l'exception des verres PA30.00, PA40.30 et PA50.20, pour lesquels $T_{gr} = 0.59, 0.59$ et 0.58 respectivement. Donc, a priori, pratiquement tous les verres étudiés dans cette thèse présenteraient une cristallisation en surface. Ceci peut être considéré comme la première information à retenir sur la cristallisation des verres au plomb PS, PAS et PCS.

Cependant, cette règle de T_{gr} ne permet que d'estimer le caractère de la cristallisation (en volume ou en surface). Une autre méthode par ATD est utilisée pour identifier le type de cristallisation (en volume ou en surface) d'un verre donné : c'est l'évaluation de l'impact de la granulométrie. En effet, la granulométrie modifie fortement les paramètres caractéristiques du pic de cristallisation. Cet impact de la granulométrie est visible sur la **Figure VI-3**.

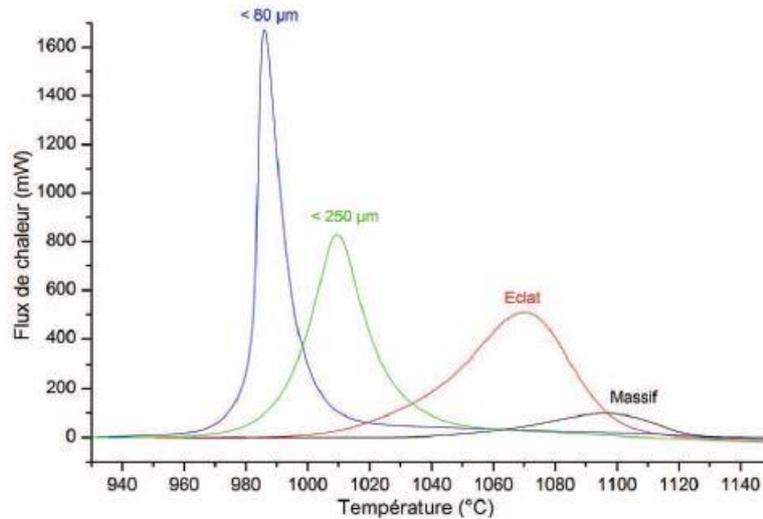


Figure VI-3 : Mesure du pic de cristallisation du verre $2\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ pour différentes granulométries (Veron, 2011).

Sur cette figure, on observe que la réduction de la granulométrie du verre se traduit par un décalage du sommet du pic de cristallisation vers des températures plus basses. De plus, pour les fines granulométries, la cristallisation démarre plus tôt. Cette évolution montre une cristallisation prépondérante en surface. Ceci est étroitement lié à la plus grande surface spécifique de la poudre, donc le nombre de sites de germination est plus important. À l'inverse, une cristallisation en volume dans le verre (nucléation homogène) est peu dépendante de la granulométrie (voir ouvrage « du Verre au cristal », 2013, chapitre 8). Ainsi, pour les verres étudiés dans cette thèse, des analyses ATD ont été effectuées sur une poudre et un éclat du même verre.

Enfin, une autre méthode pour indiquer le type de cristallisation, est présentée dans Ray et al. (1996). Cette méthode repose sur la détermination du paramètre (n) (communément appelé paramètre d'Avrami (Avrami, 1939)). Dans leur étude, Ray et al. (1996) utilisent l'équation (VI-1) proposée par Augis et Bennett (1978) pour déterminer le paramètre n . Si $n \sim 3$, il y aura une cristallisation en volume et si $n \sim 1$, il y aura une cristallisation en surface. L'équation (VI-1) est la suivante :

$$n = 2.5 (R/E)(T_p^2/(\Delta T)_p) \quad \text{VI-1}$$

Avec R , constante des gaz parfaits ; E , énergie d'activation pour la transformation verre-cristal ; T_p , température au maximum du pic de cristallisation et $(\Delta T)_p$, largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation. L'énergie d'activation peut être estimée par la méthode de Kissinger (1956) via l'équation (VI-2) :

$$\ln(\dot{\varnothing} / T_p^2) = -(E/RT_p) + C \quad \text{VI-2}$$

Avec $\dot{\varnothing}$ qui est la vitesse de montée en température et C, une constante. Ainsi, pour déterminer (E), il faudra faire des mesures ATD d'un même verre à plusieurs vitesses et tracer $\ln(\dot{\varnothing} / T_p^2)$ en fonction de $(1/T_p)$, la pente de la droite donnant alors accès à l'énergie d'activation.

VI.2.2 Dévitrification du verre PA50.00

VI.2.2.1 Analyse thermique

En suivant la méthode décrite auparavant, on a effectué une première analyse thermique sur deux échantillons du verre PA50.00 (éclat et poudre). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure VI-4**.

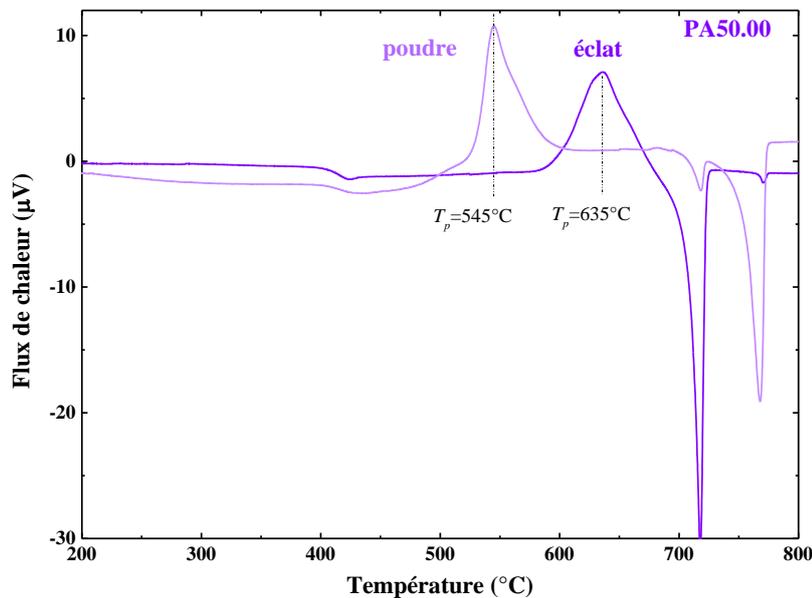


Figure VI-4: Thermogrammes ATD du verre PA50.00 (éclat et poudre). Vitesse de montée en température : 5 °C/min.

A partir de la **Figure VI-4**, on constate un écart important entre les pics de cristallisation alors que les pics du liquidus et les T_g sont similaires. Cette différence est marquée dans la figure, par les deux températures au maximum des pics de cristallisation (T_p). En effet, on constate un décalage $(\Delta T)_p$ de 90 °C entre l'éclat et la poudre du verre PA50.00. Ceci confirme le caractère de cristallisation en surface du verre PA50.00. La cristallisation en surface des verres PS est déjà mise en évidence dans Neiman et al. (1982). On tient à mentionner ici que le paramètre T_p est très important si on veut étudier la cinétique de cristallisation par analyse thermique (Veron, 2011). D'autre part, pour le verre PA50.00 et

contrairement à Kaur et al. (2013), on n'observe pas une multitude de températures de transition vitreuse (T_g). Kaur et al. (2013) attribuent la présence de trois températures de transition vitreuse (T_{g1} T_{g2} T_{g3}) à la possible présence de trois polymorphes cristallins lors de la dévitrification du verre PA50.00 (PbSiO_3). La présence de trois polymorphes a été évoquée dans l'étude de Smart et Glasser (1974) comme suit : une phase stable alamosite PbSiO_3 et deux phases métastables (L- PbSiO_3 et H- PbSiO_3), L-(low) et H-(high) désignent les températures de recuit. On trouve la même nomenclature et les mêmes observations dans Furukawa et al. (1979). Ce lien entre les températures de T_g et les trois polymorphes évoqués dans Kaur et al. (2013) n'est pas évident, car, aucune autre étude n'évoque la présence de trois T_g pour le verre PA50.00 (Zahra et al, 1993 ; Feller et al., 2010). Cependant la présence de phases métastables est possible.

VI.2.2.2 Analyse de la microstructure par Microscopie Optique

A partir des thermogrammes présentés dans la **Figure VI-4**, on a choisi d'effectuer un recuit à $T = 512^\circ\text{C}$. Après 27 min, on a constaté un changement important de la forme de l'échantillon. Étant donné qu'il fallait une surface plane pour l'analyse DRX, on a effectué un deuxième recuit à 490°C . En utilisant la Microscopie Optique, on a essayé de suivre l'évolution de la cristallisation à travers des micrographies acquises à différentes durées. Les micrographies acquises avant, pendant et après le recuit, sont présentées dans la **Figure VI-5**.

La **Figure VI-5a** correspond à la surface du verre après polissage et avant recuit. On observe que la surface est dépourvue de fissures ou d'impuretés qui pourraient favoriser la cristallisation en surface. Après 12 minutes de recuit, on remarque la formation d'îlots cristallins à la surface du verre (**Figure VI-5b**). Ces îlots sont de deux formes : une plutôt cellulaire (**Figure VI-5c**) et une autre sous forme de globules (**Figure VI-5d**). Ces deux formes pourraient être liées à deux phases cristallines différentes ou bien à une même phase cristalline à deux stades différents. Ces deux formes n'ont pas pu être résolues car aucune analyse chimique n'a été effectuée. Cependant, il est intéressant de voir l'évolution de la cristallisation dans la **Figure VI-5d**. Dans cette dernière, on observe l'évolution de la phase cristalline à travers la diffusion de la matière entre les grains et la formation d'agrégats.

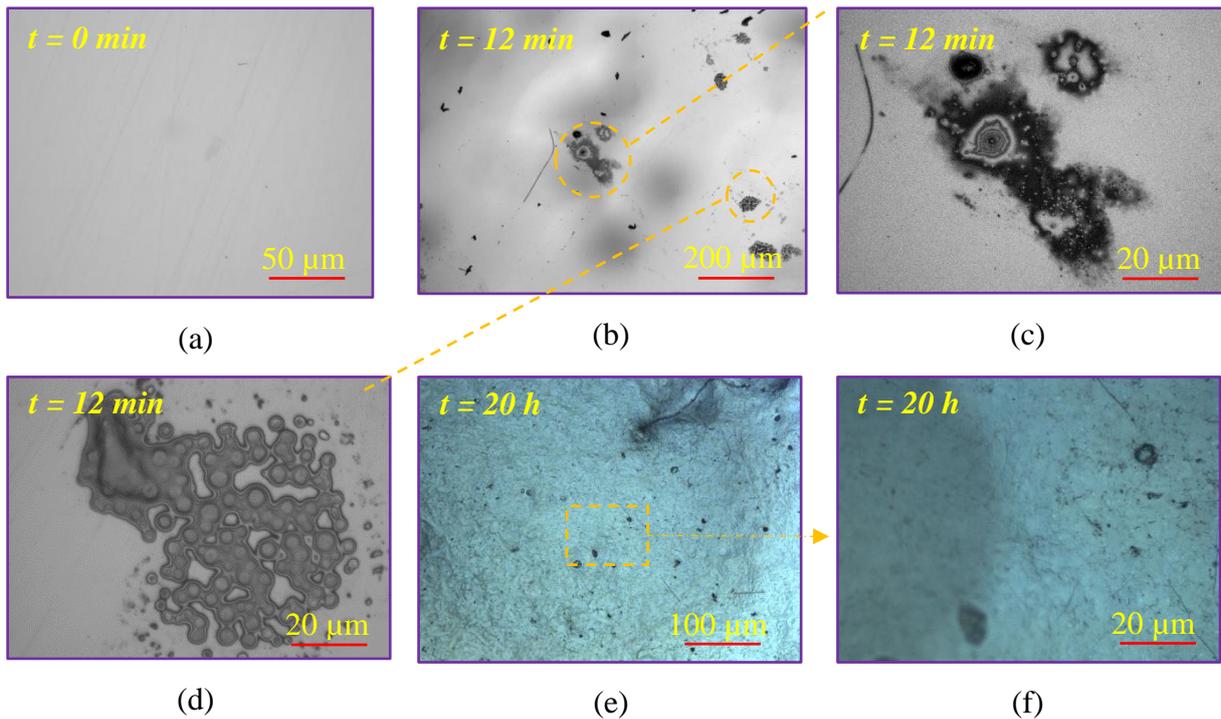


Figure VI-5: *Micrographies de cristallisation en surface de la vitrocéramique PA50.00 en fonction du temps (recuit à 490°C).*

Dans la **Figure VI-5**, et après 20h de recuit, on constate une cristallisation importante de la surface. On observe aussi des pores qui correspondent au verre résiduel. La surface de cet échantillon a été analysée par DRX.

VI.2.2.3 *Caractérisation structurale par diffraction des rayons X*

Trois diffractogrammes de la vitrocéramique PA50.00 ont été enregistrés. Le premier correspond à la surface cristallisée présentée précédemment. Le deuxième correspond à une diffraction sur poudre de vitrocéramique obtenue par recuit à 490 °C durant 3 jours. Le troisième correspond à une diffraction sur poudre de vitrocéramique obtenue par recuit à 600°C pendant 2h30 min. Le premier diffractogramme (de la surface cristallisée, avec un recuit à 490°C pendant 20 heures) est reporté dans la **Figure VI-6**.

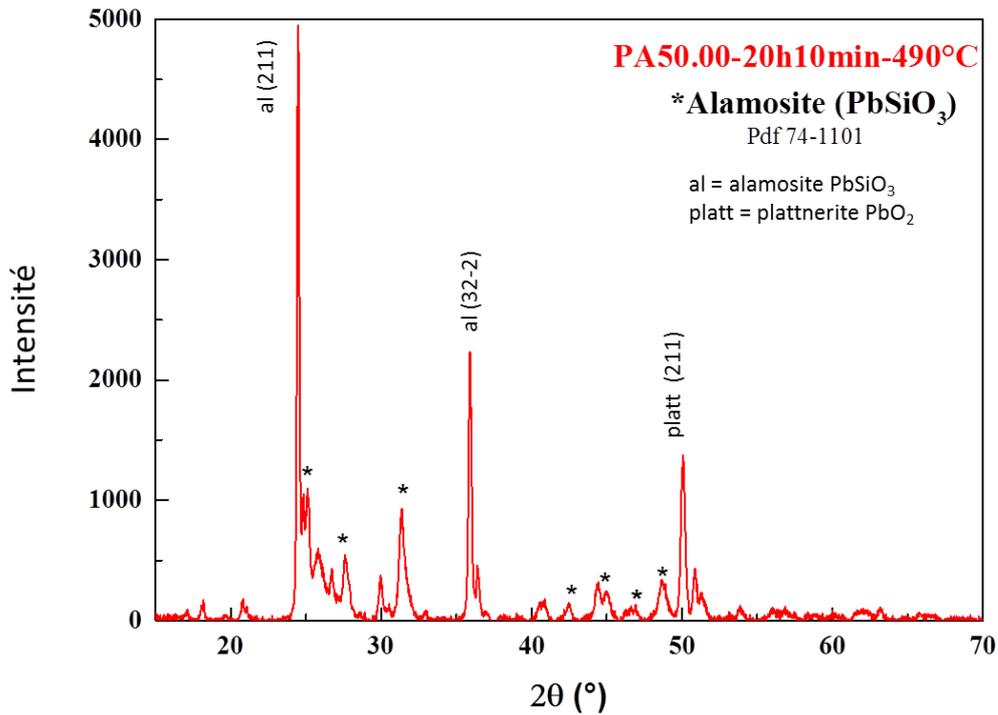


Figure VI-6: Diffractogramme de l'échantillon PA50.00, en surface, recuit à 490°C pendant 20h.

Ce diffractogramme est représentatif des autres diffractogrammes enregistrés sur cet échantillon : le minéral principal qui a cristallisé est l'alamosite qui a la même composition que le verre de départ. On observe aussi la présence d'un oxyde de plomb tel que la plattnerite PbO_2 . Les mêmes pics sont observés dans l'échantillon ayant subi un recuit plus long (68h) à 490°C, ou à plus haute température 600°C pendant 2h30. Seuls quelques pics attribuables à des polymorphes de SiO_2 (tridymite ou cristobalite) sont à signaler.

On voit donc que la cristallisation se produit a priori principalement de manière congruente avec des cristaux ayant la même composition que le liquide surfondu. Un des objectifs de la nucléation de tels verres est atteint : le plomb est mobilisé dans des cristaux eux-mêmes entourés d'une matrice vitreuse, ce qui va obligatoirement permettre une meilleure immobilisation du plomb, et ainsi éviter des relâchements de cet élément toxique dans l'environnement.

VI.2.3 Dévitrification des verres PA60.20 et PA50.20

Le choix du verre PA50.20 a été fait au vu de la valeur de T_{gr} qui était de 0.58. On a estimé qu'il pouvait y avoir une nucléation homogène en volume. Le verre PA60.20 a été analysé au vu des résultats du verre PC60.20 qui seront présentés dans la section suivante. En effet et comme on va le voir par la suite, le verre PC60.20 présente une résistance à la cristallisation. Sachant que le verre PA60.00 est thermiquement stable vis-à-vis de la cristallisation (Kaur et al., 2013), on a voulu voir si on pouvait obtenir le même résultat pour le verre PA60.20.

VI.2.3.1 Analyse thermique

Les résultats des analyses thermiques sur les deux verres PA50.20 (éclat et poudre) et PA60.20 (éclat) sont présentés dans la **Figure VI-7**.

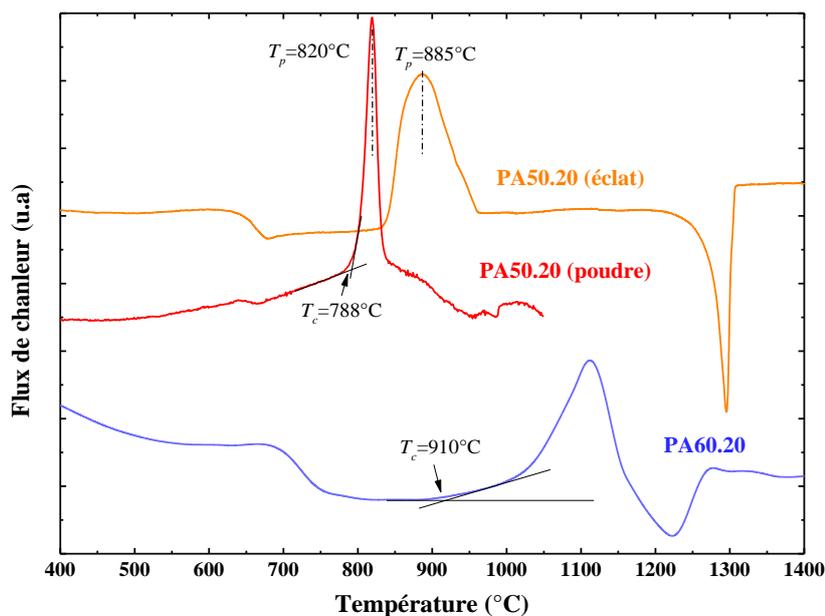


Figure VI-7: Thermogrammes ATD des verres PA50.20 (éclat et poudre) et PA60.20 (éclat). Vitesse de montée en température : 5 °C/min.

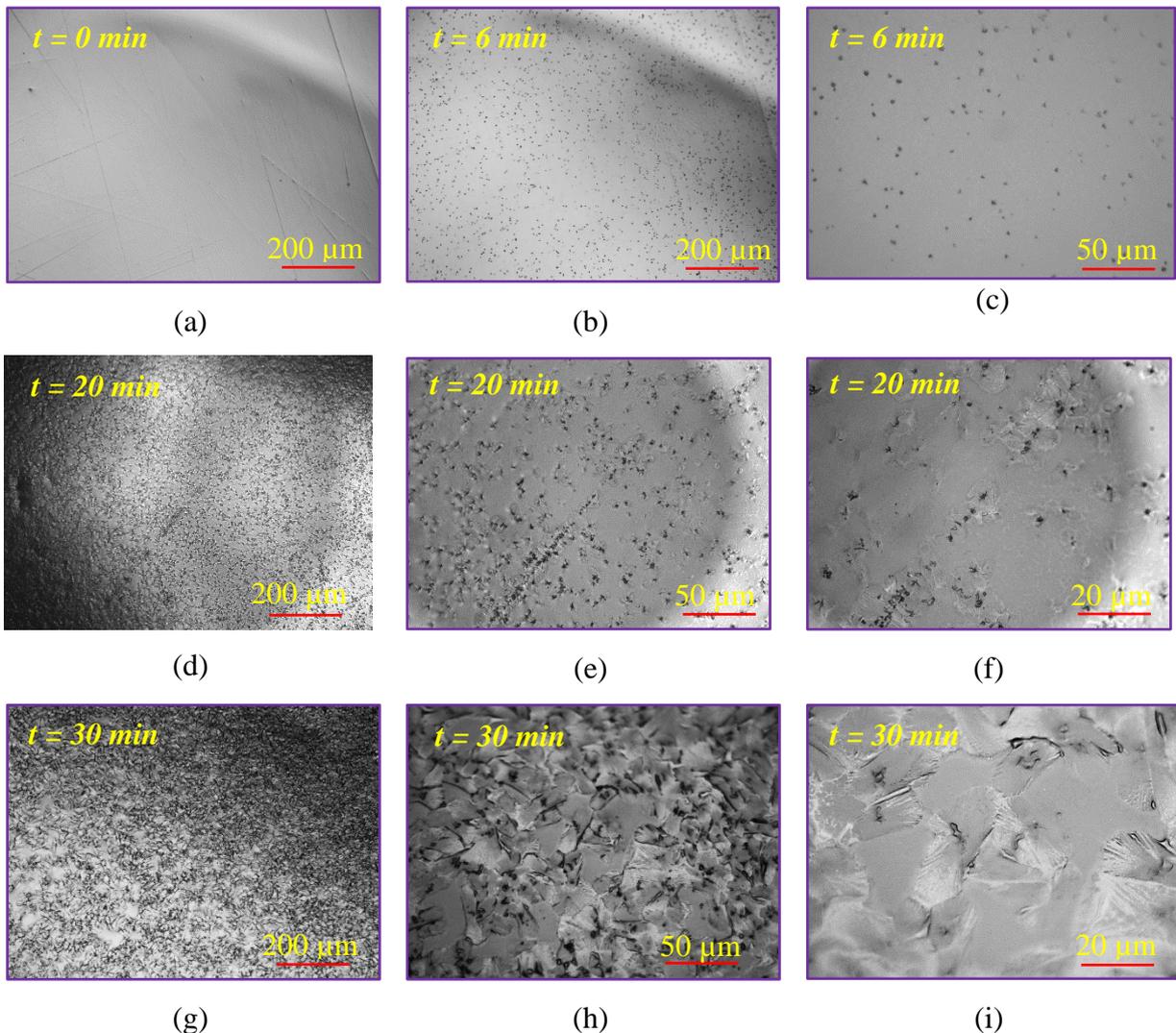
Pour le verre PA50.20, on observe un écart de 65 °C entre les pics de cristallisation de l'éclat et de la poudre. Le saut endothermique qui correspond à la transition vitreuse est au même endroit et on obtient une $T_g \sim 640^\circ\text{C}$. Donc, pour ce verre aussi on devrait avoir une cristallisation en surface. La dévitrification de ce verre a été effectuée en deux étapes : une nucléation à 650 °C pendant 17h suivie d'une croissance à 788°C (pendant 1h). La température de cristallisation a été choisie à partir de la courbe (PA50.20 poudre), car on a

observé une cristallisation rapide quand on a effectué le recuit à 840°C (840°C correspond à T_c dans la courbe (PA50.20, éclat)). Pour le verre PA60.20 on n'a pas effectué une analyse sur poudre étant donné que sa $T_{gr} \sim 0.63 > T_{gr}$ (PA50.20) ~ 0.58 . Le recuit de ce verre a été effectué au départ à la température de cristallisation (910°C). Après 10 min, on a observé par (microscopie optique) un début de ramollissement de l'échantillon. Ainsi, on a baissé la température de 30°C et on a effectué le recuit à 880 °C. À cette température, on a suivi l'évolution de la cristallisation en fonction du temps par microscopie optique.

VI.2.3.2 Analyse de la microstructure par Microscopie Optique

a) Dévitrification du verre PA50.20

Les micrographies acquises avant, pendant et après le recuit, sont présentées dans la **Figure VI-8**. Dans cette figure on présente aussi une image de l'échantillon avant et après cristallisation.



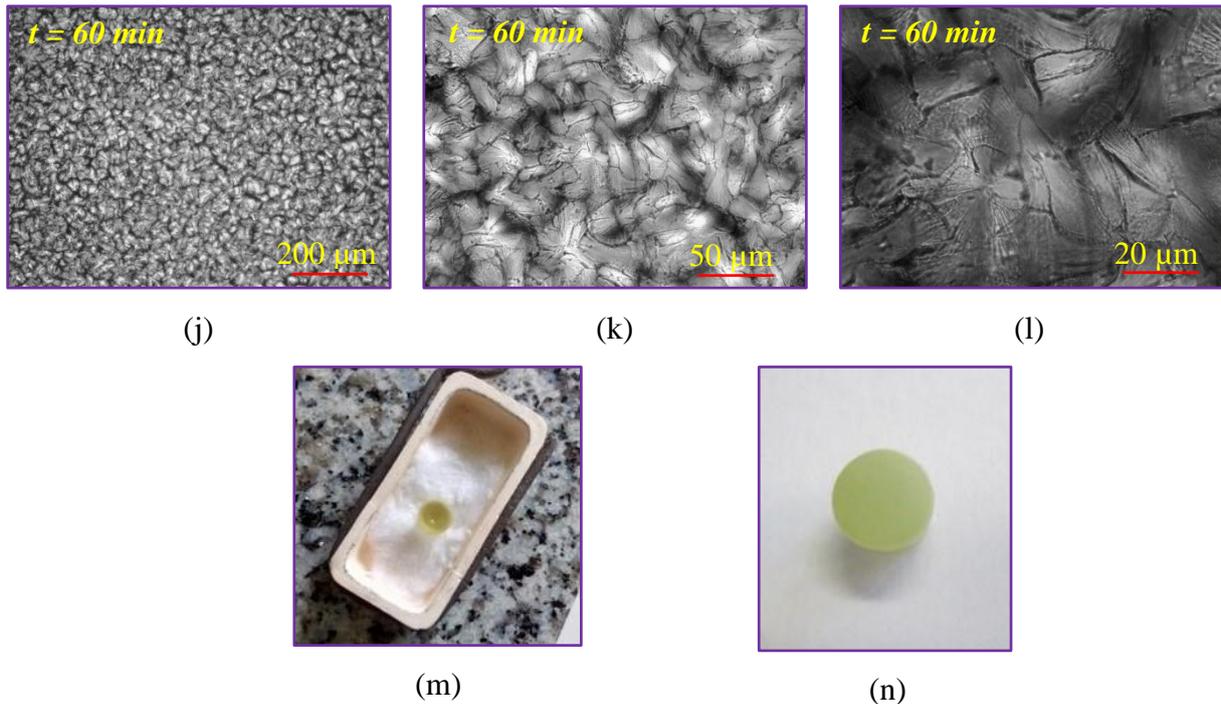


Figure VI-8: Micrographies de cristallisation en surface de la vitrocéramique PA50.20 en fonction du temps (recuit à 788°C après une nucléation à 650°C pendant 17h). a) surface avant le recuit ; b et c) surface après 6 minutes; d, e et f) surface après 20 minutes; g, h et i) surface après 30 minutes; j, k et l) surface après 60 minutes; m et n) images du cylindre avant et après recuit.

La **Figure VI-8a** correspond à la surface du verre après polissage et avant recuit. À partir de la **Figure VI-8b, c**, on observe une modification de la surface après 6 min de recuit à 788°C avec la formation de petits cristaux. On remarque que la distribution de ces cristaux est homogène sur la surface. Après 20 min (**Figure VI-8d, e et f**), on observe une croissance des cristaux sous forme de trèfles. Cette croissance continue en fonction du temps de recuit jusqu'en avoir une surface totalement cristallisée après une heure de recuit. À partir de ces micrographies, on constate une seule forme cristalline. Ceci pourrait indiquer la formation d'une seule phase cristalline à la surface. Une analyse DRX a été effectuée sur la surface cristallisée après 1h de recuit afin d'identifier la phase cristalline formée.

b) Dévitrification du verre PA60.20

Les micrographies acquises par *MO* lors de la dévitrification du verre PA60.20 à 880 °C sont reportées dans la **Figure VI-9**. On rappelle que le recuit de départ a été réalisé à 910 °C. Suite à un changement de forme après 10 min, on a baissé la température à 880°C.

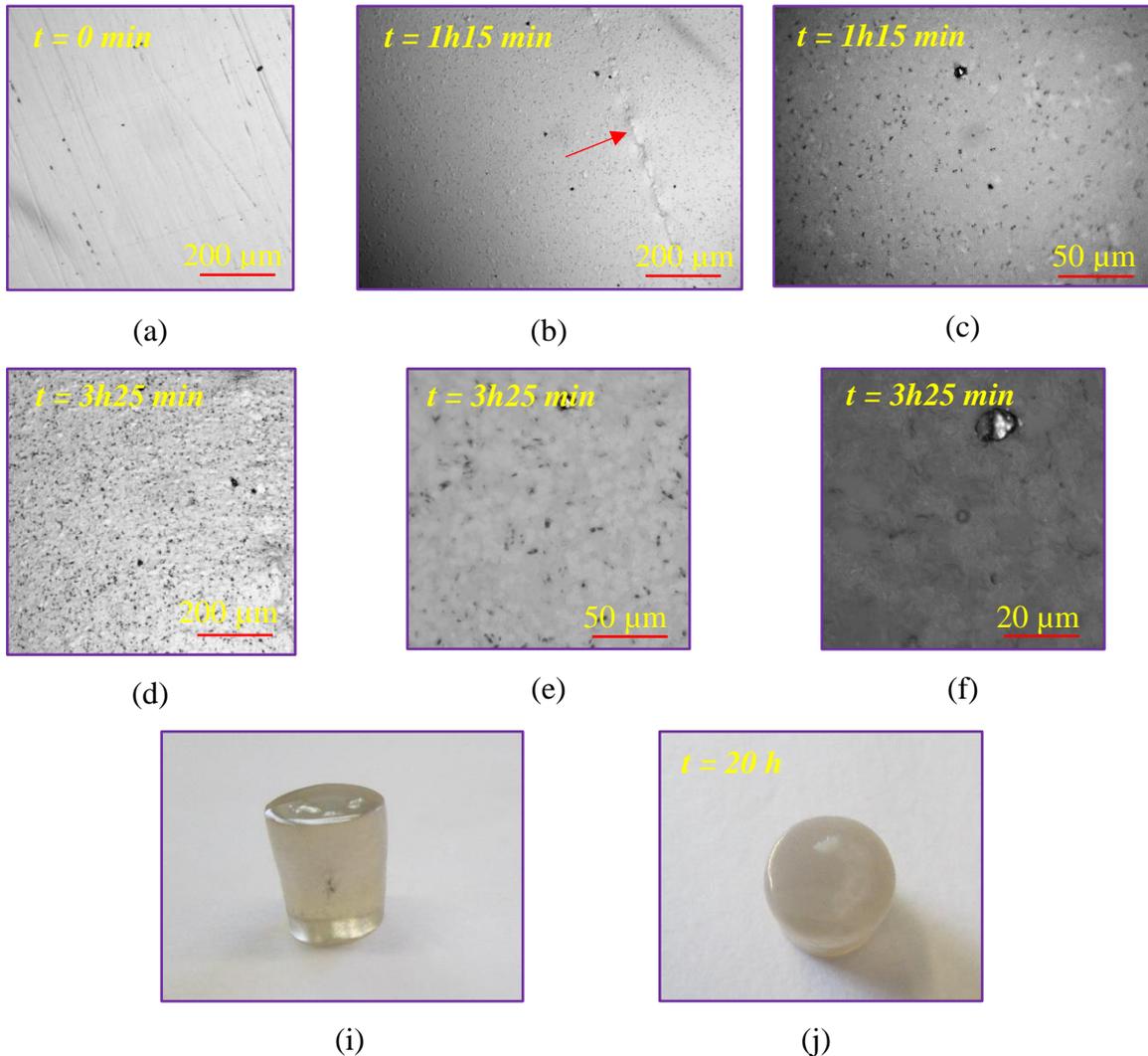


Figure VI-9: Micrographies de cristallisation en surface de la vitrocéramique PA60.20 en fonction du temps (recuit à 880°C). a) surface avant le recuit ; b et c) surface après 1h15 min; d, e et f) surface après 3h25 min; i et j) images du cylindre avant et après recuit.

A partir de la **Figure VI-9**, on observe l'apparition de cristaux après 1h15 min. On ne peut pas être affirmatif sur le temps de début de cristallisation étant donné qu'il faut une étude *in-situ* avec des analyses MEB (*Microscopie Electronique à Balayage*) pour constater l'apparition des premiers cristaux. Lors du recuit, on a observé la surface avec le microscope optique après 10 et 20 min, on n'a pas détecté de cristallisation. Sur la **Figure VI-9b**, on remarque une concentration de cristaux plutôt sur une ligne (indiquée par une flèche). Ceci indique probablement la présence d'une fissure à la surface du verre, ce qui a favorisé la cristallisation à cet endroit. Cependant, on observe une distribution homogène de la cristallisation dans le reste de la surface. Après ces observations, on a effectué une première analyse de diffraction (voir section suivante). En augmentant la durée du recuit (3h 25 min),

on remarque une cristallisation plus importante à la surface. Ainsi, on a effectué une deuxième analyse de la surface par DRX. Suite au diffractogramme obtenu, on a décidé de remettre le cylindre dans le four durant 16h 30 min. Le résultat final est présenté dans la **Figure VI-9j**.

VI.2.3.3 *Caractérisation structurale par diffraction au rayons-X*

a) Vitrocéramique PA50.20

Trois diffractogrammes de la vitrocéramique PA50.20 ont été enregistrés. Le premier correspond à la surface cristallisée après 1h de recuit. Le deuxième correspond à une diffraction sur poudre de vitrocéramique obtenue par recuit à 788 °C durant 26h30 min. Le dernier correspond à une diffraction sur poudre de vitrocéramique obtenue par recuit à 838°C pendant 2h. Cette température (838°C) correspond à la température du pic de cristallisation (T_c), déterminé à partir du thermogramme ATD du verre PA50.20 (éclat) (voir **Figure VI-7** et **Tableau VI-1**). Le diffractogramme obtenu à partir de la surface après 1h de recuit à 788°C est représentatif de tous les diffractogrammes obtenus : il est présenté dans la **Figure VI-10**.

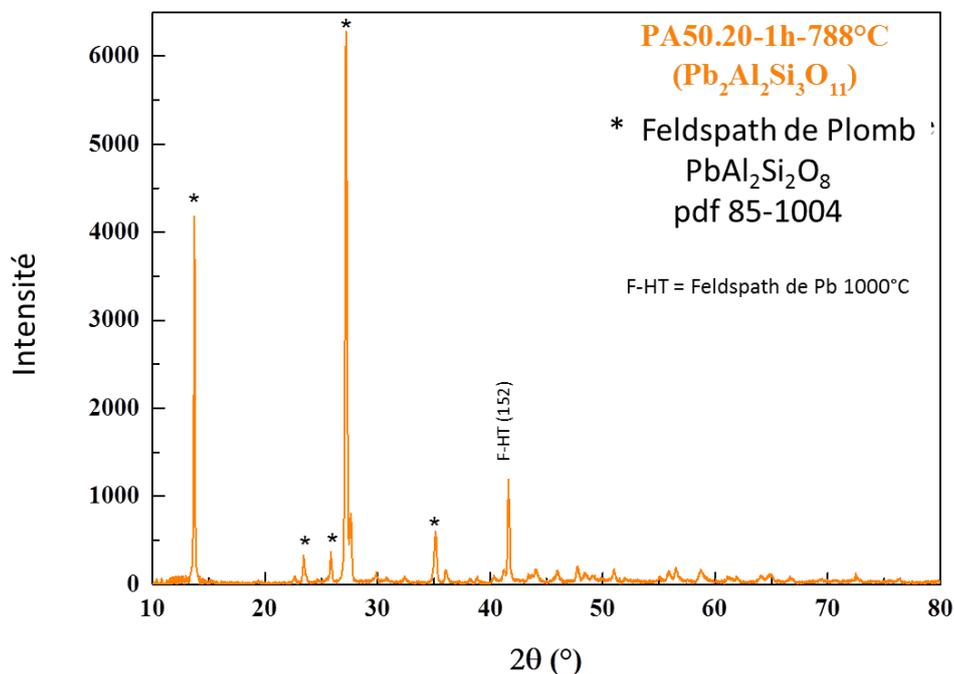


Figure VI-10: Diffractogramme de l'échantillon PA50.20, en surface, recuit à 788°C pendant 1h.

Pratiquement tous les pics ont pu être attribués à un feldspath de plomb de composition $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Un pic a été attribué à ce même minéral mais porté à hautes températures. D'autres pics mineurs ont été observés sur les autres diffractogrammes : ils peuvent indiquer la présence de minéraux alumino-silicatés tels que le disthène Al_2SiO_5 et/ou la mullite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A noter que c'est le recuit de plus courte durée (1h) qui donne la meilleure cristallisation avec les plus fortes intensités des pics de Bragg.

On voit ici que la minéralogie de cette vitrocéramique est très simple car basée sur un seul minéral alumino-silicaté à base de plomb : là aussi le plomb est mobilisé dans un minéral qui est connu pour sa grande résistance notamment en pression et/ou en température (Tribaudino et al., 1998).

b) Vitrocéramique PA60.20

Trois diffractogrammes ont été récoltés sur la vitrocéramique PA60.20, ayant subi un recuit à 788°C pendant 1h15, 3h25 et 20h. Les 3 diagrammes sont identiques, seules les intensités des pics de Bragg augmentent avec la durée du recuit : on présente donc le diffractogramme après 20h de recuit dans la **Figure VI-11**.

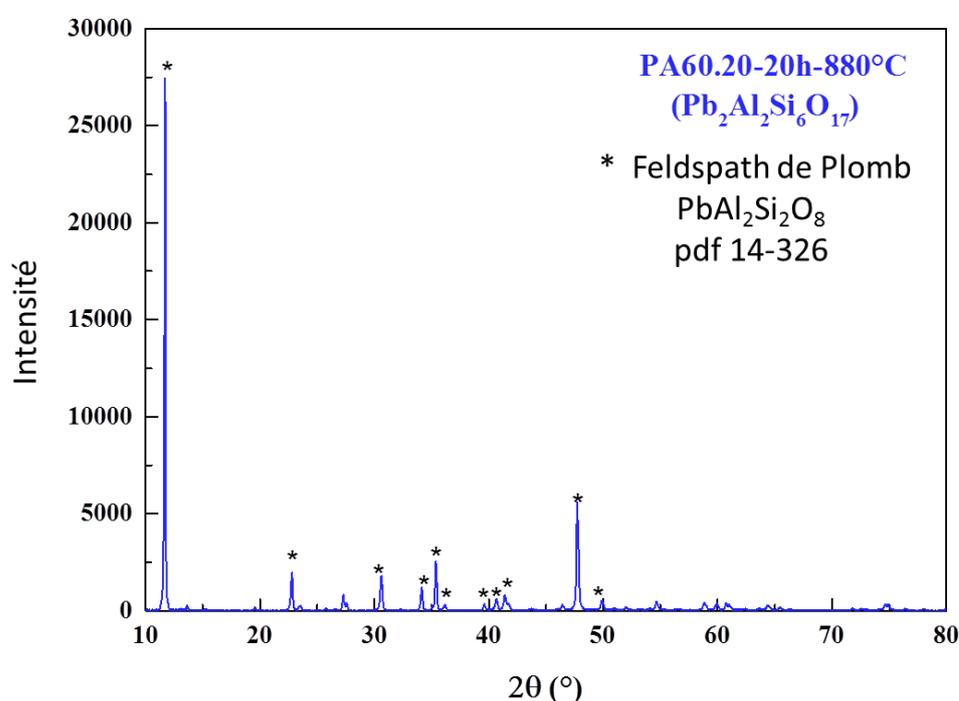


Figure VI-11: Diffractogramme de l'échantillon PA60.20, recuit à 788°C pendant 20h.

Comme pour l'échantillon précédent (PA50.20), le minéral principal qui a cristallisé est le feldspath de plomb de composition $PbAl_2Si_2O_8$. De même quelques pics ont été observés pouvant indiquer la présence mineure de minéraux aluminosilicatés tels que disthène et mullite. On voit que la formation de ce feldspath de plomb est indépendante de la composition du verre initial, et qu'il semble se former dès que le verre contient PbO , Al_2O_3 et SiO_2 .

VI.2.4 Dévitrification des verres PC50.25 et PC60.20

Comme on l'a évoqué au début de ce chapitre, le verre PC50.25 a été étudié en premier. Deux démarches ont été effectuées en parallèle pour l'étude de la dévitrification de ce verre. La première consiste à analyser l'échantillon qui présente une cristallisation lors de la trempe (**Figure V-12**) et qu'on appellera PC50.25A. La deuxième consiste à effectuer une dévitrification classique en deux étapes sur un échantillon qu'on nommera PC50.25B. Ensuite, on a effectué une étude de la dévitrification du verre PC60.20. L'étude du verre PC60.20 a été réalisée afin de servir de référence pour le verre PC58.19.19 dont la composition de départ contient l'agent nucléant TiO_2 .

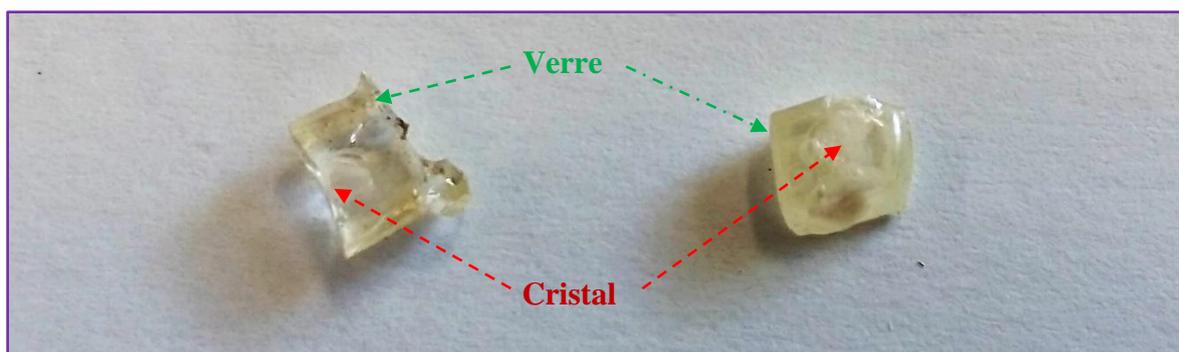


Figure V-12 : photo de deux fragments du même morceau de la vitrocéramique PC50.25A.

VI.2.4.1 Analyse thermique

Les résultats des analyses thermiques sur le verre PC50.25 (éclat et poudre) et le verre PC60.20 (éclat) sont présentés dans la **Figure V-13**. À partir de cette figure, on constate que les T_p des deux pics de cristallisation du verre PC50.25 (éclat et poudre), présentent un écart de $\sim 60^\circ C$. Ceci est en accord avec la valeur de $T_{gr} \sim 0.66$, qui prédit une cristallisation en surface du verre PC50.25, c'est-à-dire une nucléation hétérogène. Pour la dévitrification du verre PC50.25B, on a choisi une température de nucléation à $593^\circ C > T_g$ ($555^\circ C$). Comme on va le voir via les micrographies obtenues par microscopie optique, on a observé une cristallisation en surface à cette température. Alors, on a fait un suivi de la microstructure à

cette température. Ensuite, on a augmenté la température à 635°C pour faire croître les cristaux. D'autre part, on a effectué un recuit de la vitrocéramique PC50.25A à 709°C. Cette dernière température correspond à T_c du thermogramme PC50.25 (poudre). Cette température (709°C) a été choisie afin de faire croître la partie cristallisée de la vitrocéramique PC50.25A sans perdre la forme régulière de l'échantillon.

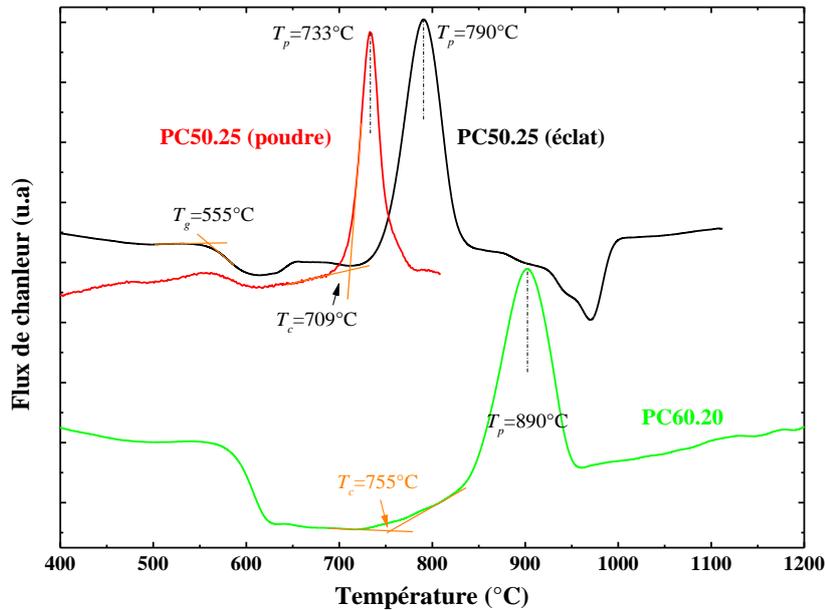


Figure V-13: Thermogrammes ATD des verres PC50.25 (éclat et poudre) et PC60.20 (éclat). Vitesse de montée en température : 5 °C/min.

Pour le verre PC60.20, on a effectué un recuit à la température de cristallisation ($T_c \sim 755^\circ\text{C}$), déterminée graphiquement sur le thermogramme ATD. Après 12 minutes de recuit, on a observé une modification de la forme de l'échantillon sans une cristallisation apparente à la surface. On a décidé de mettre le verre à recuit pendant 23 minutes. Suite à ce deuxième recuit, on a observé une modification importante de l'échantillon comme le démontre la **Figure V-14**. On note que la forme de départ était un cylindre droit.



Figure V-14 : *photo de la déformation du verre PC60.20 après 35 minutes de recuit à 755°C. La forme de départ est un cylindre droit.*

Suite à ce résultat, on a choisi d'effectuer un recuit à $T_p \sim 890^\circ\text{C}$, afin d'avoir un maximum de cristallisation. La vitrocéramique PC60.20 obtenue a été broyée et analysée par DRX.

VI.2.4.2 *Analyse de la microstructure de la vitrocéramique PC50.25 par Microscopie Optique (MO) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

a) Analyse de la vitrocéramique PC50.25A par MEB

Les micrographies acquises par MEB, de la vitrocéramique PC50.25A sont reportées dans la **Figure V-15**. On y distingue clairement une partie vitreuse et une partie cristallisée.

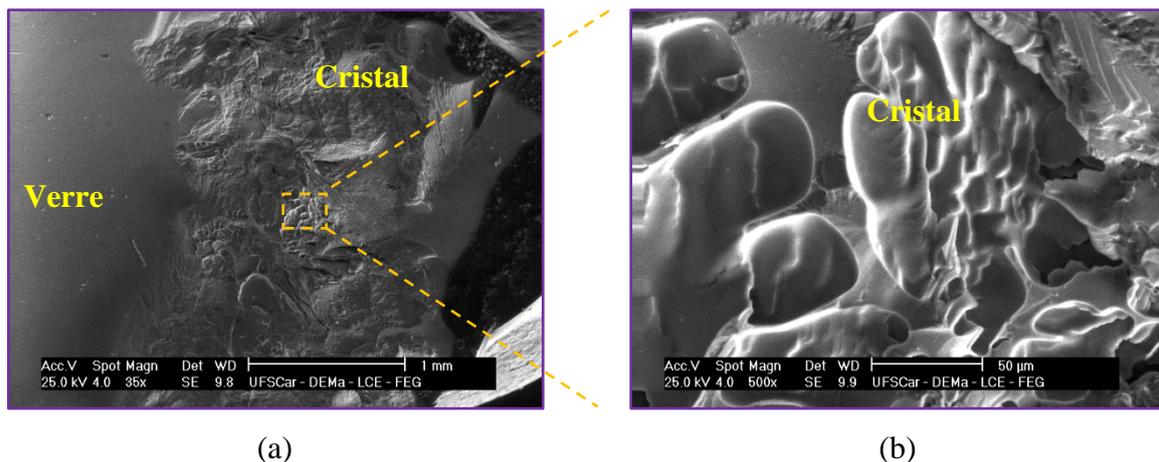


Figure V-15 : *Micrographies MEB du verre PC50.25A : a) partie vitreuse et partie cristallisée, b) zoom d'une région cristallisée.*

Sur ce même échantillon, on a effectué une microanalyse des rayons X en dispersion d'énergie (EDX). L'analyse a été effectuée à la fois dans la partie vitreuse et dans la partie cristallisée par l'acquisition de 17 points dans chacune des parties. L'objectif de cette analyse est de savoir si la composition chimique de la phase cristalline est similaire à la phase vitreuse et dans ce cas-là, il est possible d'avoir une nucléation homogène qui conduit à une cristallisation en volume (Zanotto et Muller, 1991). Les résultats obtenus par (EDX) sont reportés dans le **Tableau V-2**. Dans ce tableau, on a joint également les résultats de l'analyse chimique par microsonde électronique.

Tableau V-2 : Résultats d'analyses chimiques de la vitrocéramique PC50.25A par EDX et Microsonde électronique. % $m_{o_{ex}}$, % molaire expérimentale.

Nom		EDX			Microsonde Electronique		
		SiO ₂	PbO	CaO	SiO ₂	PbO	CaO
PC50.25 verre	% $m_{o_{ex}}$	50.88 (1)	26.47 (0.69)	22.64 (1.14)	50.36 (0.16)	27.17 (0.85)	22.47 (0.82)
PC50.25 cristal	% $m_{o_{ex}}$	48.49 (1.65)	31 (7.57)	20.51 (6.82)	53.21 (0.83)	33.10 (6.66)	13.68 (7.46)

A partir de ce tableau, on constate que, par les deux méthodes d'analyse, les compositions chimiques de la partie vitreuse et la partie cristallisée de la vitrocéramique PC50.25A, sont différentes. De plus, les résultats (EDX et Microsonde) de la partie vitreuse sont similaires, tandis que les résultats de la partie cristallisée présentent des différences importantes. Cette disparité indique une hétérogénéité dans la partie cristallisée qui pourrait être liée à la présence de plusieurs phases cristallines. D'autre part, le nombre des points obtenus lors de l'acquisition est faible. Pour affiner les résultats il convient d'effectuer une cartographie élémentaire qui permettra de mettre en lumière la dispersion des éléments présents dans la partie cristallisée de manière qualitative et quantitative.

b) Analyse de la vitrocéramique PA50.25A par MO

L'analyse par microscopie optique a été effectuée sur le même échantillon présenté précédemment. On a poli la surface de l'échantillon pour obtenir deux faces parallèles. Puis, on a fait un recuit à la température de cristallisation ($T_c = 709^\circ\text{C}$), afin de faire croître la partie cristallisée. Les micrographies obtenues sont reportées dans la **Figure V-16**.

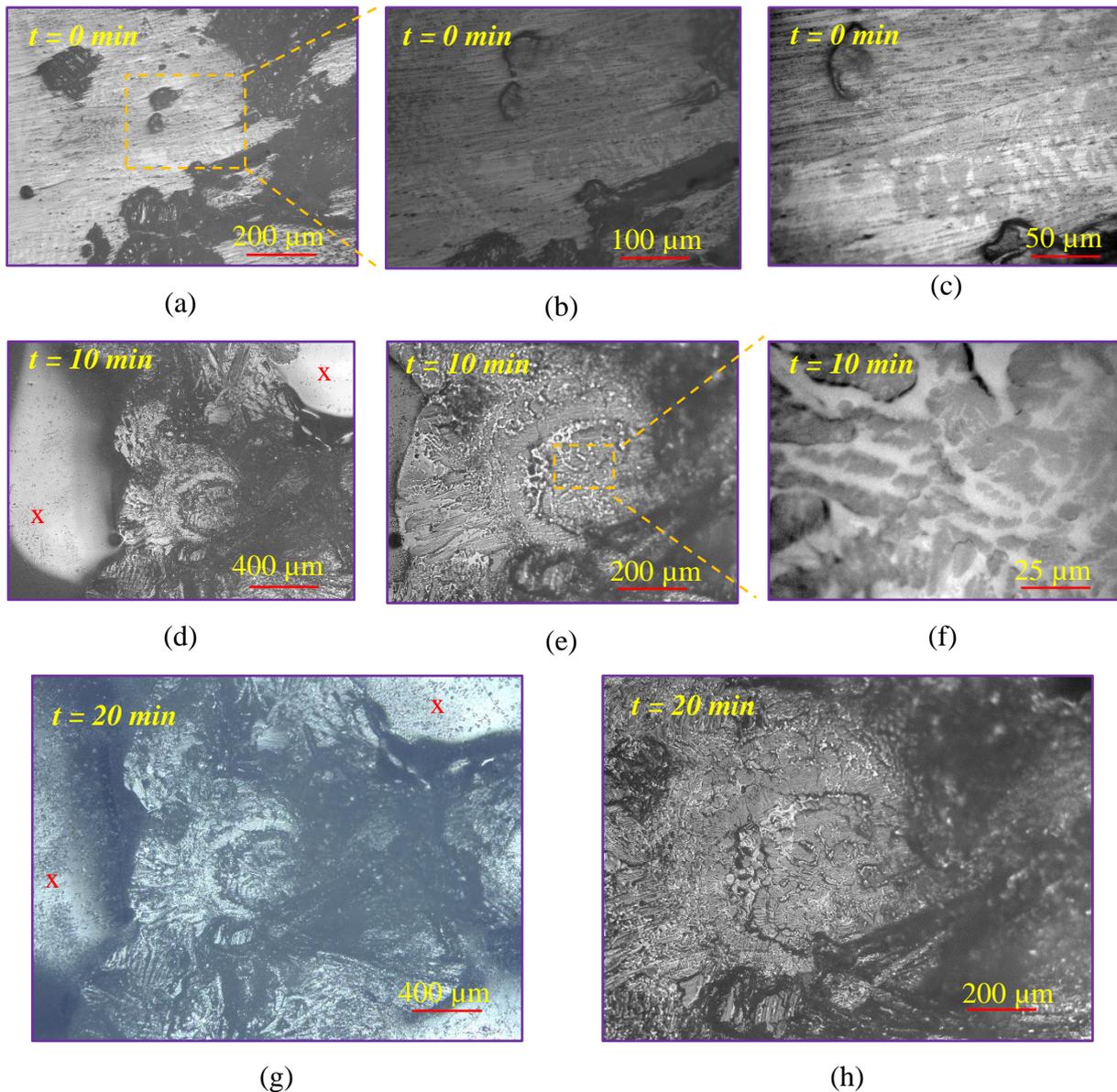


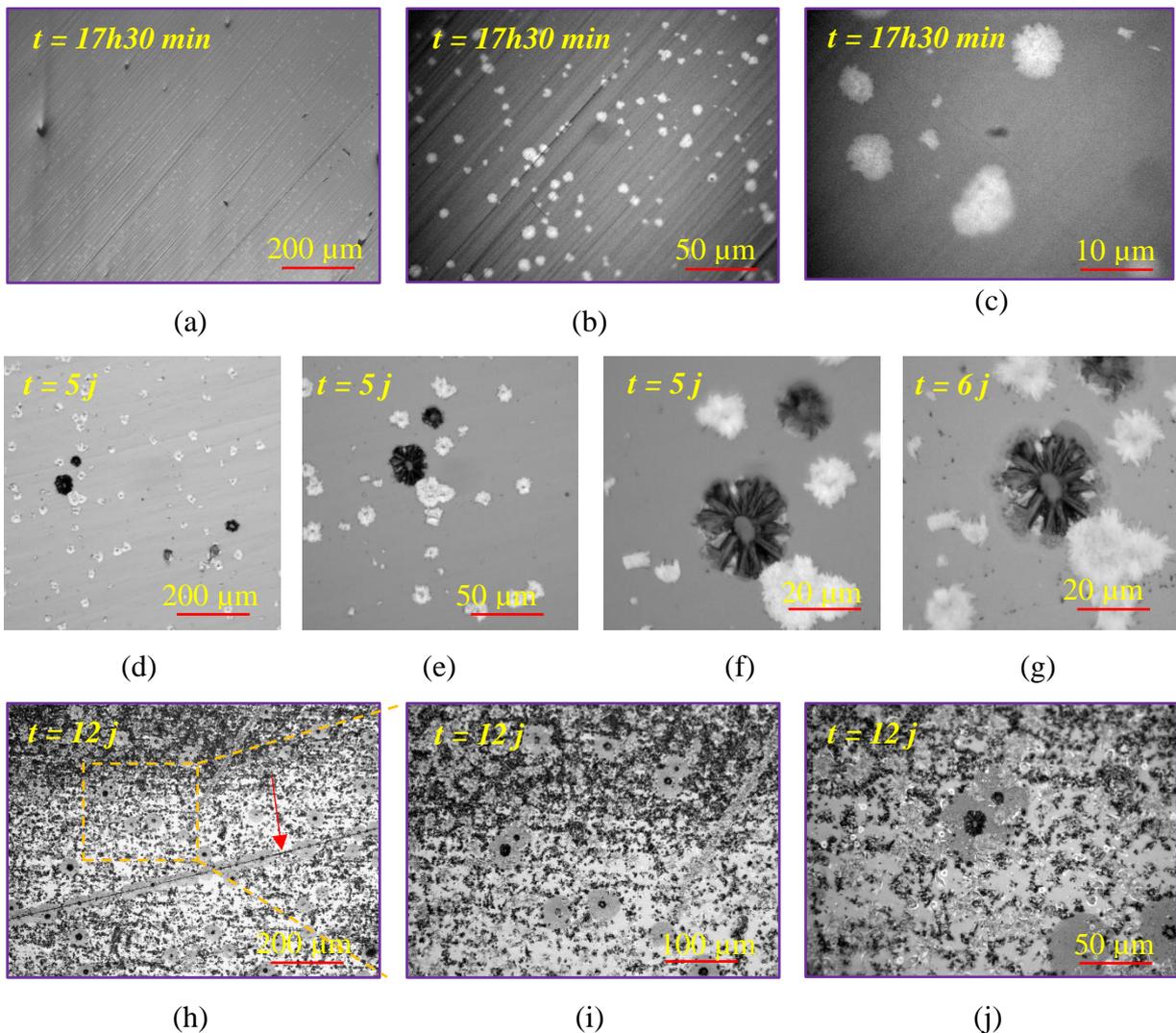
Figure V-16: Micrographies de la surface de la vitrocéramique PC50.25A en fonction du temps (recuit à 709°C). a, b et c) surface après polissage et avant recuit; d, e et f) surface après 10 minutes; g, h) surface après 20 minutes. x correspond à la cristallisation dans la partie vitreuse.

A partir de la **Figure V-16**, on constate que le polissage a permis de révéler la microstructure de la partie cristallisée dans la vitrocéramique PC50.25A, qui est plutôt de type dendritique. Cette microstructure est plus évidente après 10 minutes de recuit à 709°C. La microstructure dendritique est typique d'une cristallisation en surface (voir ouvrage « du Verre au cristal », 2013, chapitre 6). Cependant, elle pourrait être observée lors d'un mécanisme de cristallisation interne (nucléation en volume), comme c'est le cas des vitrocéramiques commerciales Fotorom[®] (Beall, 1992). Dans notre cas et au vu des résultats d'analyse thermique et de microanalyse chimique, la microstructure dendritique semble plutôt

correspondre à une cristallisation en surface lors de la trempe. En effet, la trempe du verre PC50.25 a été effectuée dans des moules en graphite afin d’obtenir des cylindres pour étudier la viscosité. Il est alors fort probable que la partie cristallisée a été enrobée lors de la trempe. D’autre part, après 10 min de recuit, on observe une cristallisation en surface dans la partie vitreuse marquée par (x) dans la **Figure V-16d**. Après 20 min de recuit, on observe une cristallisation plus importante dans la partie vitreuse. Suite à ces observations, une analyse structurale par DRX a été effectuée sur cet échantillon dont le résultat est présenté plus loin.

c) Dévitrification du verre PA50.25B, suivi par MO

Le recuit du verre PC50.25B a été effectué en deux étapes, tel qu’évoqué précédemment. Au début, à $T = 593^{\circ}\text{C}$ pendant 12 jours, ensuite à $T = 635^{\circ}\text{C}$ durant 17h 15 min. La cristallisation a été suivie par microscopie optique. Les micrographies obtenues sont reportées dans la **Figure V-17**.



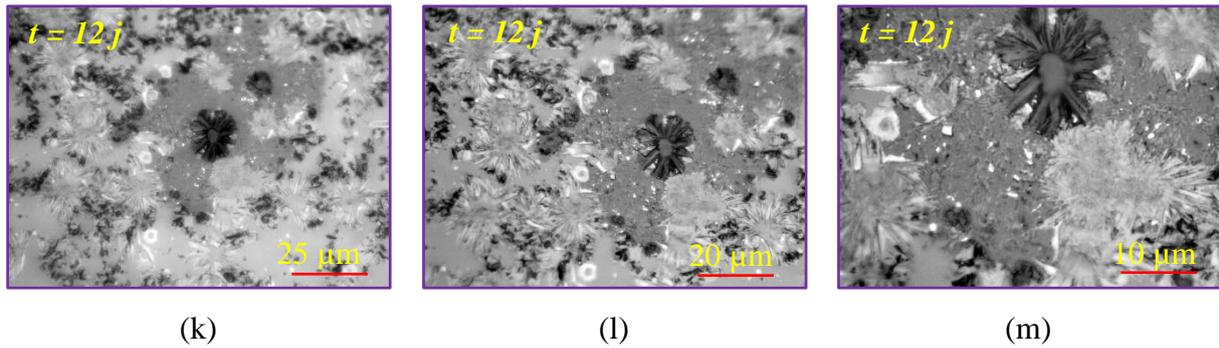


Figure V-17: Micrographies de cristallisation en surface de la vitrocéramique PC50.25B en fonction du temps (recuit à 593°C). a, b et c) surface après 17h30 minutes; d, e et f) surface après 5 jours; g) surface après 6 jours. h, i, j, k, l et m) surface après 12 jours.

La température de recuit à 593°C a été choisie au départ pour la nucléation. Contrairement à la vitrocéramique PA50.20, dans la micrographie (a), on observe l'apparition de cristaux après 17h30 minutes de recuit. Suite à ce résultat, J'ai décidé de suivre l'évolution de la microstructure à cette température (593°C). Après 5 jours de recuit (micrographies d, e et f), on observe que la surface présente deux formes cristallines : une forme de « touffes de cristaux aciculaires » (contraste blanc) et une forme circulaire (contraste noir). À cette température de recuit (593°C), comme on peut le constater à partir de la micrographie (g), la morphologie de la surface ne change pas de façon rapide en fonction du temps. Après 12 jours de recuit (micrographies h, i, j, k, l et m), on observe une augmentation de la densité des cristaux à la surface. De même, sur la micrographie (h), on observe une concentration de cristaux plutôt suivant une ligne (indiquée par la flèche). Ceci indique sans doute la présence d'une fissure à la surface de l'échantillon. D'autre part, on constate que la croissance cristalline est de type sphérolitique. Les vitrocéramiques à microstructure aciculaire sont intéressantes pour leur résistance à la propagation de fissures (voir ouvrage « du Verre au cristal », 2013, chapitre 6). On remarque que la microstructure de la vitrocéramique PC50.25B est différente de celle de la vitrocéramique PC50.25A. Étant donné que la vitrocéramique PC50.25A a été obtenue de façon spontanée et que la microstructure dendritique n'as été observée qu'après polissage, on suggère que la microstructure des vitrocéramiques PC50.25 est aciculaire et à croissance sphérolitique.

La surface de la vitrocéramique PA50.25B, obtenue après ces 12 jours de recuit, a été analysée par DRX afin d'identifier la structure de la ou des phases formées. Au vu du résultat obtenu, on a effectué un deuxième recuit à 635°C durant 17h15. Les micrographies obtenues sont reportées dans la **Figure V-18**. Les micrographies (a, b et c) dans cette figure, révèlent

une densification de la surface cristallisée. Les photos (d et e) dans la **Figure V-18** correspondent à l'échantillon avant et après recuit. La photo (f) correspond à la surface inférieure de la vitrocéramique obtenue (**Figure V-18e**). Dans cette photo, on voit que le volume de l'échantillon est vitreux alors que les bords de la surface sont cristallisés.

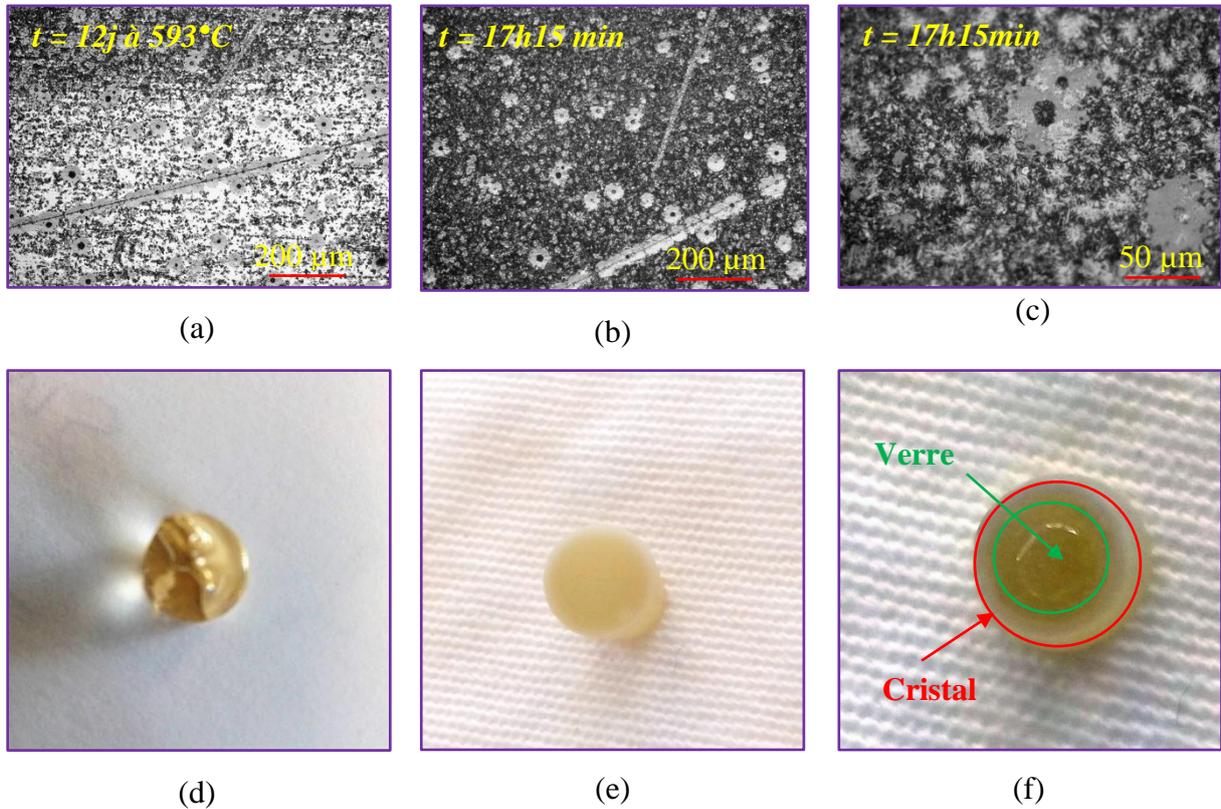


Figure V-18: Micrographies de la surface du verre PC50.25B en fonction du temps (recuit à 635°C). a) surface après 12 j à 593°C, b et c) surface après 17h15 min de recuit à 635°C, d et e) photos de l'échantillon avant et après le recuit, f) photo de la surface inférieure de la vitrocéramique.

VI.2.4.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

a) Vitrocéramique PC50.25A

Comme cela a été évoqué précédemment, l'échantillon A est issu de la trempe : une cristallisation avait alors été observée. Un recuit de 20 minutes à 709°C a été réalisé sur cet échantillon afin de favoriser la nucléation. Les diffractogrammes de cet échantillon avant et après recuit, sont présentés dans la **Figure VI-19**.

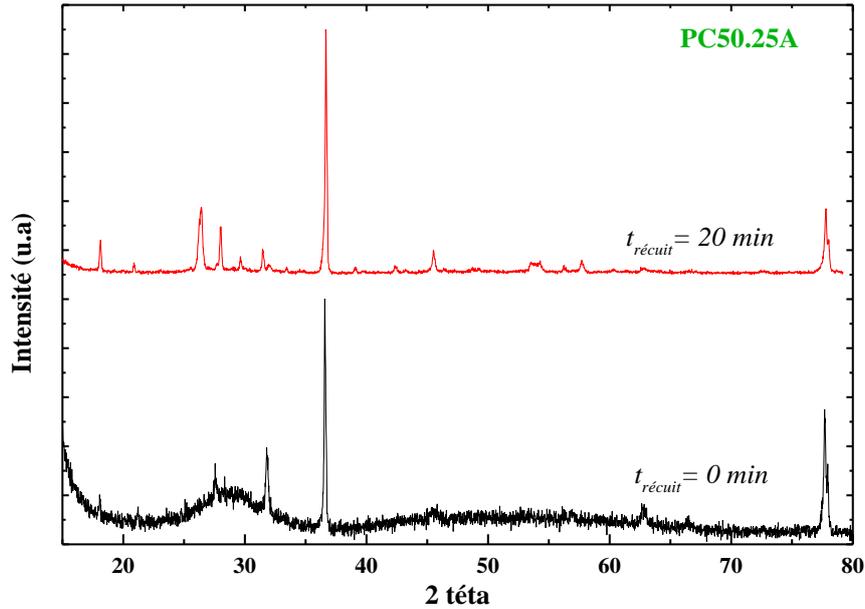


Figure V-19: Diffractogrammes du verre PC50.25A avant et après recuit de 20 minutes à 709°C

On voit que le recuit permet de réduire le fond continu caractéristique d'une vitrocéramique, permettant ainsi d'améliorer la cristallinité de l'échantillon. On voit nettement apparaître des pics de Bragg très fins. Cependant, l'attribution de ces pics n'as pas été possible. De plus les pics observés sont différentes de celles présentés dans la figure suivante (PC50.25B).

b) Vitrocéramique PC50.25B

Cet échantillon B est issu d'un morceau du verre initial (sans cristaux), auquel on a fait subir différents recuits : 593°C pendant 12 jours, 635°C pendant 17h15, 638°C pendant 3 jours, 745°C pendant 1h. La meilleure cristallisation en termes de finesse et d'intensité de pics de Bragg a été obtenue pour l'échantillon recuit à 635°C pendant 17h15 : c'est le diffractogramme de cet échantillon qui est présenté dans la **Figure VI-20**.

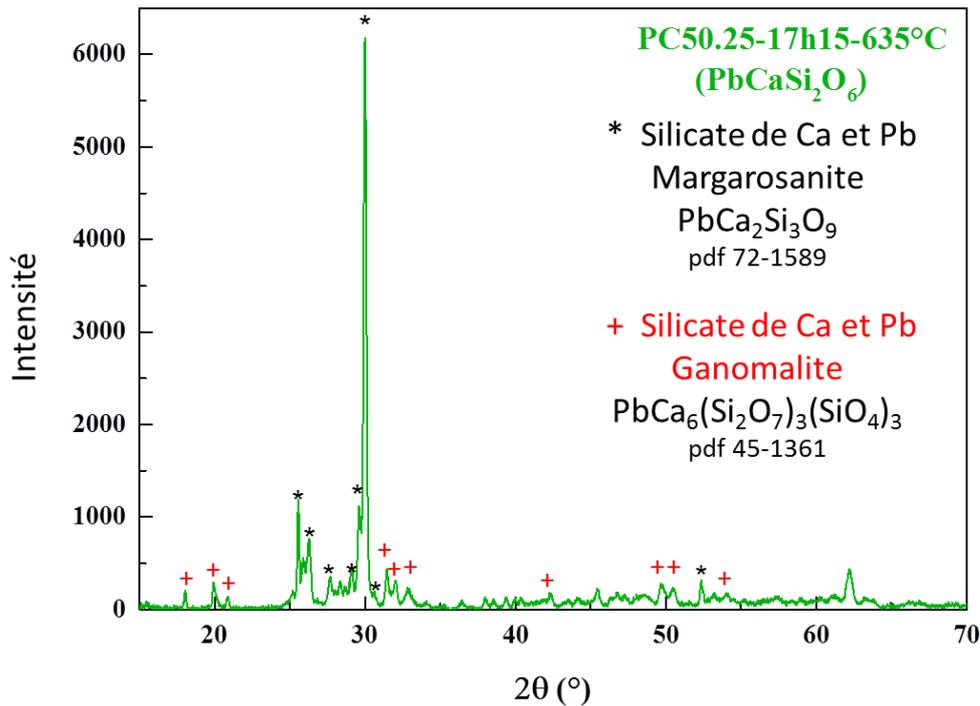


Figure V-20: Diffractogramme du verre PC50.25B après un recuit à 635°C pendant 17h15.

La minéralogie de cette vitrocéramique repose essentiellement sur deux minéraux silicatés à base de calcium et de plomb : la margarosanite PbCa₂Si₃O₉ et la ganomalite PbCa₆(Si₂O₇)₃(SiO₄)₃. On voit ici encore que ce système conduit à une nucléation certes en surface mais reposant sur une minéralogie très simple, avec des minéraux qui peuvent immobiliser des quantités significatives de plomb.

c) Vitrocéramique PC60.20

Le verre PC60.20 a été dévitrifié (à 890 °C) pour servir de base avant d'introduire un agent nucléant qui sera présenté dans la section suivante. La vitrocéramique obtenue n'était pas complètement cristallisée. Le diffractogramme de la vitrocéramique PC60.20 auquel le fond continu a été soustrait est présenté dans la **Figure VI-21**.

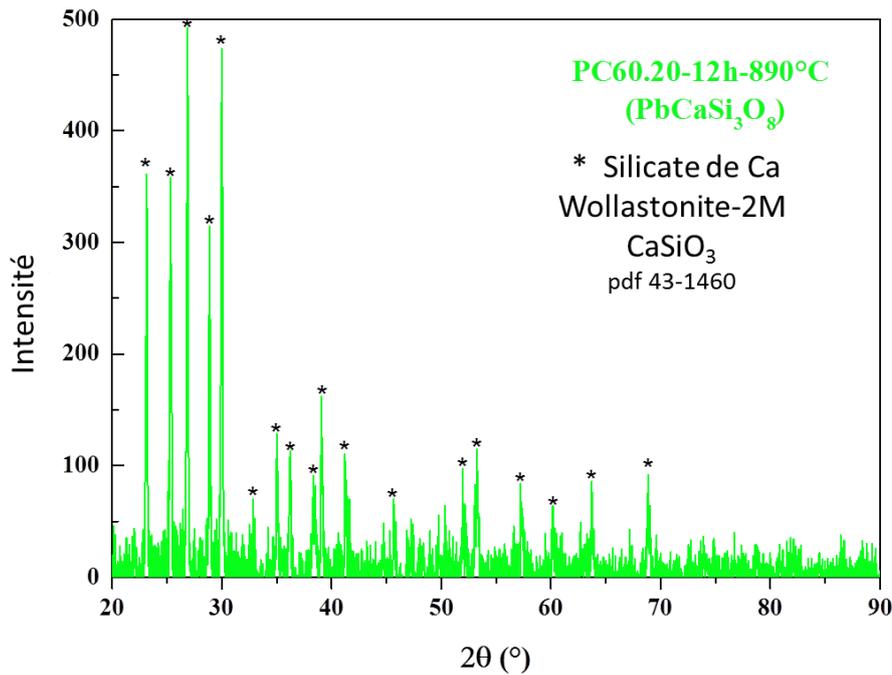
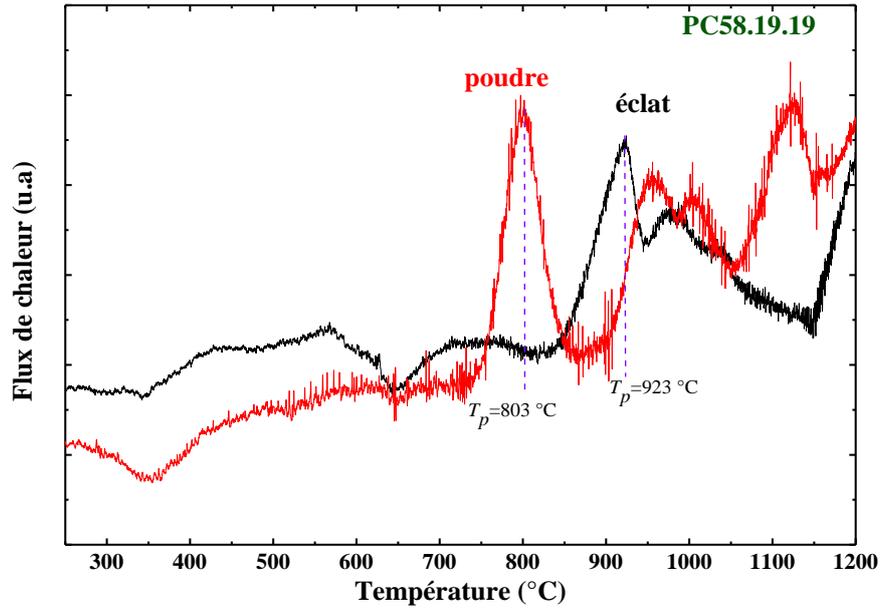


Figure V-21: Diffractogramme de la vitrocéramique PC60.20. Le fond continu a été soustrait mettant ainsi en évidence une de cristallisation de wollastonite.

Les pics observés sont tous attribuables à une wollastonite CaSiO_3 , mais avec des décalages significatifs des distances interréticulaires, indiquant de possibles distorsions qui pourraient être le signe d’une incorporation du plomb dans la structure de la wollastonite, comme cela a été proposé dans des travaux antérieurs (Greux et al., 2009).

VI.3 Etude du verre PC58.19.19

Suite aux résultats obtenus, on a décidé d’ajouter un agent nucléant (TiO_2) à un verre PCS. Ainsi, on a synthétisé le verre à 58 mol% SiO_2 -19 mol% PbO -19 mol% CaO -4 mol% TiO_2 . Le verre obtenu a été ensuite analysé par ATD. Les thermogrammes ATD (poudre et éclat) de ce verre sont reportés dans la **Figure V-22**.



A partir de la **Figure V-22**, on constate un écart important entre les pics de cristallisation de l'éclat et de la poudre. Cette différence est marquée par les deux températures au maximum des pics (T_p), qui montrent un décalage $(\Delta T)_p$ de 120 °C. Ce résultat indique que, si on avait fait un recuit, on aurait obtenu une cristallisation en surface. Au vu de ce résultat, aucune autre analyse n'a été effectuée sur ce verre.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dévitrification de quelques verres issus principalement des deux systèmes ternaires PAS et PCS. L'objectif de départ était d'identifier un verre qui présentera une cristallisation en volume (c'est-à-dire une nucléation homogène). En effet, une cristallisation en volume avec une phase riche en plomb permet une rétention plus longue du plomb. Par conséquent, si on avait obtenu une vitrocéramique avec ces caractéristiques, elle pourrait être considérée comme une matrice potentielle et prometteuse de stockage.

Dans un premier temps, on a calculé, à partir des thermogrammes ATD, les températures de transition vitreuse réduite T_{gr} des différents verres. Ceci nous a permis d'identifier quelques verres ayant une $T_{gr} < 0.60$ (PA30.00, PA40.30 et PA50.20). Le verre PA30.00 est un verre binaire PbO-SiO₂ et devrait présenter une cristallisation en surface (Neiman et al., 1982). Entre PA50.20 et PA40.30, on a choisi de dévitrifier le verre PA50.20 car il présente une T_{gr} plus faible (0.58 contre 0.59). L'analyse ATD du verre PA50.20 (éclat et poudre) montrent un décalage entre les deux pics de cristallisation, ce qui est un signe indicateur d'une cristallisation en surface. Pour les verres PCS, on obtient les mêmes résultats ATD et par conséquent, tous les verres étudiés donnent lieu à des vitrocéramiques cristallisées en surface.

Au vu des résultats ATD obtenus, on a effectué des recuits à différentes températures. Les vitrocéramiques obtenues ont été caractérisées par microscopie optique et par DRX. Les diffractogrammes montrent l'existence de plusieurs phases. Ceci est en adéquation avec les températures de recuit qui sont globalement relativement faibles. En effet, plusieurs phases métastables semblent exister à ces températures. Ce résultat était attendu, car on a voulu suivre la cristallisation de la surface en fonction du temps, d'où le choix des faibles températures de recuit.

Dans un dernier temps, on a synthétisé un verre PCS avec 4 mol% TiO₂. Les thermogrammes ATD de ce verre (éclat et poudre) indiquent une cristallisation en surface. Pour prolonger cette étude, il conviendra d'augmenter la teneur de l'agent nucléant ou bien d'utiliser un autre agent nucléant (ZrO₂ par exemple).

Au final, l'information principale qu'on tire de ce chapitre est que, comme les verres PS, les verres PAS et PCS présentent eux aussi une cristallisation en surface. Cette

crystallisation en surface dans les différents systèmes (PS, PAS et PCS) pourrait être due à la structure des verres parents. En effet, on a pu discuter le rôle particulier des cations Pb dans la structure des verres silicatés. Donc, si on considère que la distribution du plomb dans le réseau vitreux est déjà hétérogène (cations Pb avec le rôle formateur et cations Pb ayant le rôle de modificateur de réseau), il est alors fort probable que cette distribution hétérogène en terme de comportement, va favoriser la nucléation hétérogène. Par conséquent, on obtient une cristallisation en surface de manière systématique.

A noter enfin que l'objectif est en partie atteint dans cette étude : en effet on observe la formation de cristaux certes en surface lors d'un processus de nucléation hétérogène, mais des cristaux à base de plomb se forment à partir des verres, avec une potentielle immobilisation durable de cet élément toxique au sein de ces vitrocéramiques ainsi synthétisées. A noter aussi que la minéralogie dans les systèmes étudiés (PS, PAS, PCS) est très simple et repose sur 2 ou 3 minéraux majeurs.

Références

- Allix, M., Cormier, M., 2013. Les vitrocéramiques. Éditions Techniques de l'Ingénieur.n°4802.
- Augis, J., Bennett, J., 1978. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13(2), 283-292.
- Avrami, M., 1939. Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103-1112.
- Beall, G. H., 1992. Design and properties of glass-ceramics. *Annual Review of Materials Science*, 22(1), 91-119.
- Cormier, L., 2014. Nucleation in glasses—new experimental findings and recent theories. *Procedia Materials Science*, 7, 60-71.
- Feller, S., Lodden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.L., Varsamis, C.P.E., Loannou, E., 2010. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 304-313.
- Fokin, V. M., Zanotto, E. D., Yuritsyn, N. S., Schmelzer, J. W., 2006. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(26), 2681-2714.
- Furukawa, T., Brawer, S. A., White, W. B., 1979. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Crystalline Phases in the System Pb_2SiO_4 - $PbSiO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 62(7-8), 351-356.
- Gránásy, L., Wang, T., James, P. F., 1998. Kinetics of wollastonite nucleation in $CaO \cdot SiO_2$ glass. *The Journal of chemical physics*, 108(17), 7317-7326.
- Gréaux S., Gautron L., Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A., 2009. Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous $CaSiO_3$ perovskite. *Phys. Earth and Planet. Int.*, 174, 254-263.
- Kaur, A., Khanna, A., Singla, S., Dixit, A., Kothiyal, G. P., Krishnan, K., Aggarwal, S. K., Sathe, V., González, F., Barriuso, M., 2013. Structure–property correlations in lead silicate glasses and crystalline phases. *Phase Transitions*, 86(8), 759-777.
- Kissinger, H. E., 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- Neiman, T. S., Yinnon, H., & Uhlmann, D. R., 1982. Crystallization kinetics of lead metasilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(2-3), 393-403.
- Neuville, D. R., Cormier, L., Caurant, D., 2013. Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications. EDP sciences.

- Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., Massiot, D., 2008. Structure of Mg-and Mg/Ca aluminosilicate glasses: 27 Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, 93(11-12), 1721-1731.
- Ray, C. S., Reis, S. T., Brow, R. K., Höland, W., Rheinberger, V., 2005. A new DTA method for measuring critical cooling rate for glass formation. *Journal of non-crystalline solids*, 351(16), 1350-1358.
- Ray, C. S., Yang, Q., Huang, W. H., Day, D. E., 1996. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12), 3155-3160.
- Sen, S., Mukerji, T., 1999. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of non-crystalline solids*, 246(3), 229-239.
- Tribaudino, M., Benna, P., Bruno, E., 1998. Structural variations induced by thermal treatment in lead feldspar ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). *Am. Mineral.*, 83, 159-166.
- Smart, R. M., Glasser, F. P., 1974. Compound Formation and Phase Equilibria in the System PbO-SiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 57(9), 378-382.
- Weinberg, M. C., Zanotto, E. D., 1989. Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass. *Journal of non-crystalline solids*, 108(1), 99-108.
- Zahra, A. M., Zahra, C. Y., Piriou, B., 1993. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 155(1), 45-55.
- Zanotto, E. D., 1987. Isothermal and adiabatic nucleation in glass. *Journal of non-crystalline solids*, 89(3), 361-370.
- Zanotto, E. D., Müller, E., 1991. A simple method to predict the nucleation mechanism in glass. *Journal of non-crystalline solids*, 130(2), 220-221.

Conclusion générale

Le rôle du plomb dans les verres silicatés a été principalement étudié dans des compositions simples PbO-SiO₂. L'étude du rôle du plomb dans des verres simples est primordiale pour comprendre son rôle dans des verres complexes. Cependant, on a pu voir dans l'état de l'art que le rôle du plomb dans le système binaire PbO-SiO₂ est déjà complexe. En effet, entre les auteurs qui considèrent que le plomb est principalement modificateur de réseau et ceux qui indiquent que le rôle du plomb dépend de la composition chimique, les avis sont partagés. D'autre part, la majorité de ces études ont appliqué une approche structurale pour cerner le rôle du plomb dans les verres binaires. C'est dans ce cadre-là qu'on a décidé d'appliquer une approche thermodynamique et une autre structurale pour l'étude des verres PbO-SiO₂.

La première partie de ce travail a été de synthétiser une série de verres de silicate de plomb avec une teneur croissante en PbO de 5 à 70 mol%. Outre les données de viscosité à basse température, la nouveauté de ce travail était de présenter des données expérimentales à très faible teneur en plomb. Ces données à très faible teneur en plomb ont été nécessaires pour mieux comprendre le rôle du plomb dans les verres binaires. En effet, la majorité des études citées dans le premier chapitre de la thèse ont effectués leurs analyses à partir de 30 mol% PbO. Ainsi, dans ces études, le rôle du plomb à faible teneur (>30 mol% PbO) a été considéré comme modificateur de réseau par analogie aux rôles des alcalins et alcalino-terreux. Dans le chapitre *III*, on a pu voir que l'incorporation de 5 mol% de PbO affecte de manière importante la structure du réseau silicaté. Une forte diminution de la viscosité est observée avec l'incorporation de 5 mol% de PbO et qui se poursuit avec l'augmentation de cette teneur. Cet effet est confirmé par la diminution continue de la température de transition vitreuse avec une teneur croissante en PbO. Ces résultats ont été confirmés par les interprétations des spectres Raman, qui montrent une dépolymérisation du réseau silicaté. Cependant, les spectres Raman montrent aussi l'existence de deux pics à très faibles fréquences (à 100 et 140 cm⁻¹) attribués, respectivement à des liaisons Pb-O ioniques et covalentes. L'existence de ces deux pics sur toute la gamme des verres synthétisés ne peuvent pas être ignorée, en particulier le pic à 140 cm⁻¹. En effet, ce pic indique la formation de pyramides téragonales PbO₄ liées entre elles par les arrêtes. À forte teneur en PbO (<60 mol% PbO), ce pic devient très important indiquant que le plomb devient une sorte de formateur de réseau. Cependant la T_g et la viscosité continue de diminuer à forte teneur en plomb. Selon l'approche utilisée, ces résultats peuvent être interprétés de deux manières : d'un point de vue structural, on forme des liaisons

covalentes Pb-O-Pb, donc, on peut dire que le plomb est un formateur de réseau à forte teneur; d'un point de vue thermodynamique, on observe une diminution de T_g et de viscosité, donc, on peut dire que le plomb est un modificateur de réseau à forte teneur. Par conséquent, ces deux interprétations peuvent être adoptées. Par ailleurs, dans l'article présenté dans le chapitre III, on a penché plutôt pour l'interprétation thermodynamique. D'autre part, les pics Raman à très basses fréquences sont présents à basse teneur en plomb comme à forte teneur. Ce résultat indique qu'on peut former des liaisons Pb-O-Pb même à basse teneur en plomb. Ainsi, on peut dire que, selon la composition dans laquelle il rentre, le plomb va avoir un rôle principal et un rôle secondaire. C'est pour cette raison qu'il est préférable de parler de tendance plutôt que de rôle dans le sens strict du terme. Au final, je considère que dans les verres binaires PbO-SiO₂ on suit deux tendances : de la silice à 60 mol% PbO, le plomb est principalement modificateur de réseau et à moindre mesure formateur ; au-delà de 60 mol% PbO, le plomb est principalement formateur de réseau et à moindre mesure modificateur de réseau. Cependant, il faut préciser qu'à forte teneur en plomb, le réseau silicaté n'est pas totalement polymérisé, ce qui facilite l'obtention d'un verre au-delà de 66 mol% PbO.

Dans un second temps, on a étudié l'effet de l'ajout de l'aluminium aux verres binaires PbO-SiO₂. Cette étude a été divisée en trois parties dans le chapitre IV. Une première partie qui correspond au joint ($R = 1$, avec $R = \text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), une deuxième partie à une teneur de silice constante à 50 mol% SiO₂ et une troisième partie sur le joint ($R = 3$). Dans la deuxième et la troisième partie, on a pu voir qu'à teneur constante de silice, on observe une augmentation de la viscosité, du V_M et de la T_g des verres PAS par rapport aux verres PS. De la même manière, on a observé une diminution des pics à très basses fréquences dans les spectres Raman en fonction de la substitution Al/Pb à teneur constante de silice. Ces observations ont été liées principalement à l'insertion de l'aluminium en tant que formateur de réseau. En effet, la substitution de Pb par Al, entraîne une diminution de NBO sur Si, puisque Al a besoin d'être compensé. Donc, il y a moins de Pb disponible pour créer des NBO, cela entraîne une augmentation des espèces totalement polymérisées TO_4 , au détriment des espèces moins polymérisées Q^3 et Q^2 . Dans ces verres, le rôle du plomb change progressivement de principalement modificateur de réseau à principalement compensateur de charge. En effet, on a pu voir que, sur le joint ($R = 1$) les espèces Q^3 et Q^2 demeurent présentes. De plus, on a observé un épaulement qui correspond à des liaisons Pb-O ioniques dans les spectres Raman à très basses fréquences. Ainsi, il est probable que le plomb joue un rôle principal de

compensateur de charge et un rôle secondaire de modificateur de réseau dans les verres PAS du joint ($R = 1$).

Dans la troisième partie de l'étude expérimentale sur les verres, on a synthétisé une série de verres de silicates de calcium et de plomb. Dans ces verres, on a le calcium qui est un pur modificateur de réseau et le silicium qui est un pur formateur de réseau. Dans ces verres on s'est intéressé à l'effet de la substitution Ca/Pb sur les propriétés et la structure du réseau silicaté. Dans cette partie, on a observé que l'évolution de la densité et du V_M des verres PCS est intermédiaire par rapport aux densités et aux V_M des verres PS et CS. D'autre part, on a pu voir que la viscosité ainsi que les T_g des verres PS, sont inférieures à celles du mélange PCS. Ceci, implique que le pouvoir dépolymérisant des cations Pb^{2+} est plus important que celui des cations Ca^{2+} . Ces observations ont pu être confirmées par la déconvolution de l'enveloppe à hautes fréquences des spectres Raman des verres, qui montre une augmentation des BO dans les verres PCS par rapport aux verres PS. D'autre part, on a pu juger que le mélange (Pb,Ca) est non-idéal et qu'il ne présente pas un effet similaire à l'effet d'alcalin mixte. Ce résultat implique que la répartition des cations Ca et Pb ne s'effectue pas de manière aléatoire. Ceci est en accord avec les résultats des verres binaires $PbO-SiO_2$, qui montrent déjà une distribution non aléatoire des cations Pb^{2+} (formation de liaisons Pb-O-Si et Pb-O-Pb).

Dans le dernier chapitre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la dévitrification de quelques verres issus principalement des deux systèmes ternaires PAS et PCS. L'objectif de départ était d'identifier un verre qui présentera une cristallisation en volume (une nucléation homogène). Les résultats obtenus montrent que, comme pour les verres PS, les verres PAS et PCS présentent eux aussi une cristallisation en surface. Cependant une minéralogie très simple a été mise en évidence dans ces systèmes lors du processus de dévitrification, avec des minéraux pouvant immobiliser des quantités significatives de plomb au sein de la matrice vitreuse.

Enfin, à partir de ce travail, on peut dire que le rôle du plomb dans les verres ne peut pas être classé dans une case définie (soit modificateur, soit formateur, soit intermédiaire). Il est convenable donc de discuter d'un rôle principal ou d'une tendance du plomb dans une composition donnée. D'autre part, on a vu que le rôle du plomb dans les verres d'aluminosilicates est complexe. Cette étude sur la substitution de Si par Al dans les aluminosilicates de plomb le long du joint ($R = 1$) est, à notre connaissance, la première étude sur ces verres. Par conséquent, le manque d'informations et de données antérieures, rend

difficile l'interprétation de ces données obtenues au cours de ce travail de thèse et laisse le champ libre à la possibilité d'avoir plusieurs hypothèses plausibles.

Perspectives

On a pu voir tout au long de ce manuscrit que plusieurs hypothèses ont été avancées. Pour confirmer ces hypothèses plusieurs études sont nécessaires. Tout d'abord, une en spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de ^{27}Al serait nécessaire pour identifier la présence des Al^{V} dans les verres d'aluminosilicate de plomb. Dans le cas où on constatera la présence des Al^{V} , il faudra les quantifier. Une fois quantifiés, ces données devraient être comparées aux données RMN de ^{27}Al des verres d'aluminosilicate de magnésium de Neuville et al. (2008a). Cette comparaison va permettre d'évaluer le rôle joué par les Al^{V} dans la création des NBO dans les verres d'aluminosilicate de plomb, principalement sur le joint ($R=1$). En effet, si, suite à la comparaison des données RMN de ^{27}Al des verres PAS et MAS, on s'aperçoit que la quantité des Al^{V} dans les verres PAS est plus importante, on pourrait imaginer une contribution de ces Al^{V} sur l'allure de l'enveloppe à haute fréquence des spectres RAMAN des verres PAS (joint, $R=1$). Par conséquent, on pourrait supposer que les bandes de déconvolution des spectres Raman des verres PAS, nommée « X_1 et X_2 , voir chap. IV.1.3 », proviennent de mode de vibration Al-NBO. Cependant, la présence des Al^{V} devrait impliquer une augmentation de la viscosité d'après Neuville et al. (2008a), ce qui n'est pas le cas dans les verres PAS (voir chap. IV.1.4). En revanche, si, après comparaison, on constate que la quantité des Al^{V} dans les verres PAS est moins importante que celle dans les verres MAS, on pourrait croire à la probabilité de présence d'espèces Q^n dépolymérisées (voir chap. IV.1.4). Suite à cette étude, il faudra essayer de synthétiser le verre PA50.25 ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) afin d'obtenir un verre homogène (dépourvu de cristaux). Une analyse Raman de ce verre pourrait confirmer la présence de bandes Raman à très faibles fréquences. Ainsi, on pourrait confirmer que le plomb continue de jouer son rôle de modificateur de réseau sur le joint ($R=1$). Par conséquent, on pourrait affirmer d'avantage la présence d'espèces Q^n dépolymérisées.

Dans un second temps, il faudra traiter les données de Diffraction des Rayons X (DRX) des verres $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ acquises sur la ligne ID11 (ESRF), en particulier le verre PA40.30. En effet, le spectre Raman du verre PA40.30 présente une très faible bande à très faibles fréquences (vers 125 cm^{-1}). Cette bande à 125 cm^{-1} correspondrait à des modes de vibrations des liaisons Pb-O-Pb dans le sous-réseau plombique (voir chap. IV.1.3). Si, suite au traitement des données de diffraction, on observe l'existence d'un épaulement à 2.7 \AA (similaire à celui observé sur les verres PbO-SiO_2 (voir chap.I.2.4.2)), alors on pourrait

corrélés ces résultats avec les données Raman à très faibles fréquences et on pourrait imaginer l'établissement d'un sous réseau plombique dans le verre PA40.30. D'autre part, cette étude nécessitera la synthèse d'un verre d'aluminate de plomb (PbO-Al₂O₃). En effet, une étude Raman sur un verre d'aluminate de plomb va permettre de mieux affiner les déconvolutions effectuées sur les verres d'aluminosilicate de plomb.

Dans un troisième temps, il faudra effectuer une étude XANES sur l'ensemble des verres synthétisés dans les deux systèmes ternaires PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂ afin de vérifier l'état redox du plomb dans ces verres. L'étude XANES devrait être effectuée sur un verre massif et à température ambiante avant d'effectuer l'analyse *in-situ* avec le dispositif de fil chauffant. En effet, ces verres cristallisent rapidement. Donc, il serait difficile d'obtenir un verre homogène avec le dispositif de fil chauffant car, le bord du trou va favoriser la cristallisation lors de la trempe.

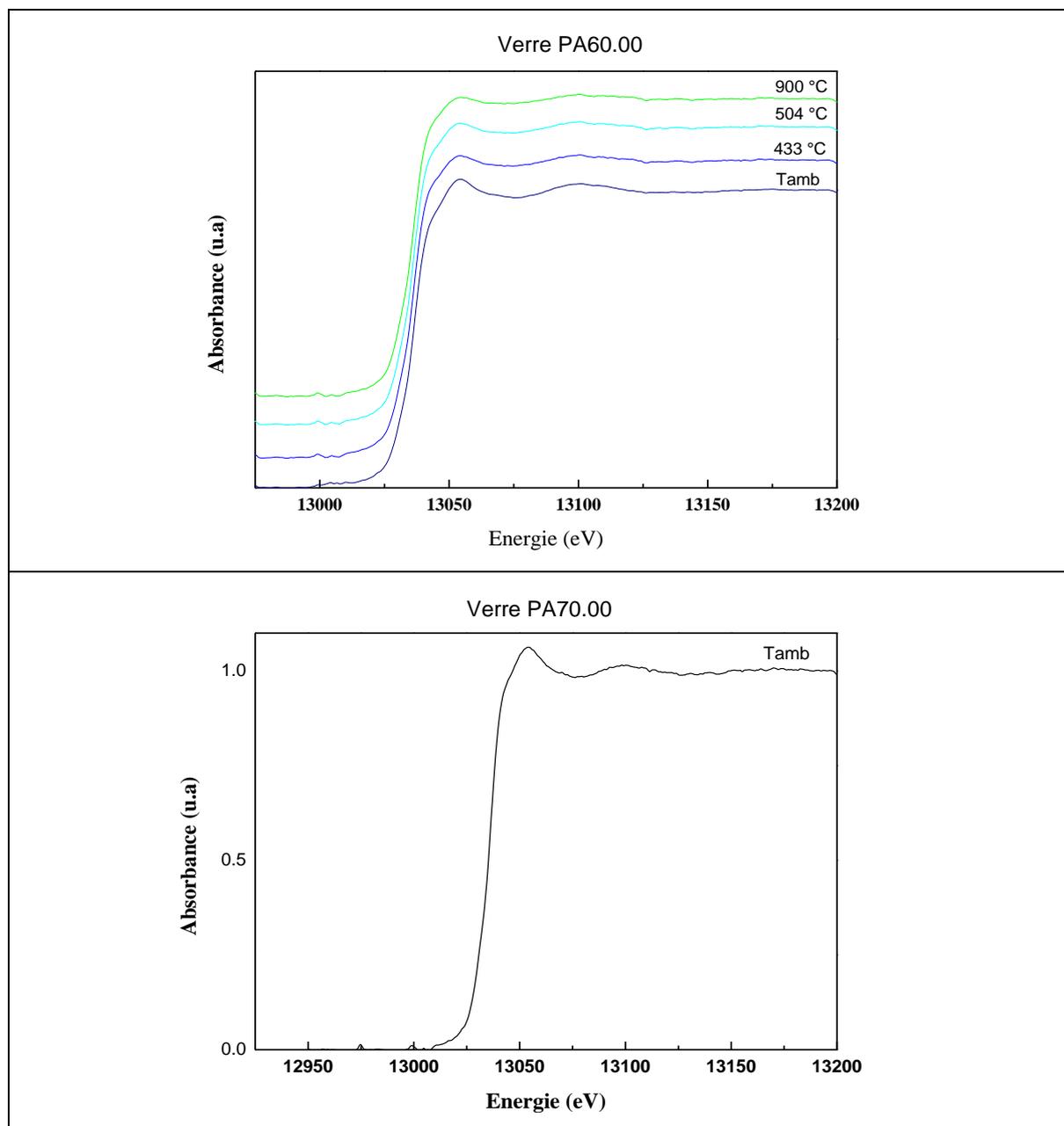
Ces différentes perspectives restent minimes devant les nombreuses études qui peuvent être entreprises à l'issue de ce travail de thèse. Pour finir, j'en évoque ici quelques-unes et je laisse le champ libre pour les plus curieux: Une étude de lixiviation (statique et/ou dynamique) sur les verres et les vitrocéramiques obtenues ; Synthétiser et étudier des verres avec des REFIOM ; Effectuer une étude XPS, EXAFS, RMN de ²⁹Si, etc.

Références

Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., Massiot, D., 2008a. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: 27 Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, 93(11-12), 1721-1731.

ANNEXE.I

Spectres XANES acquis à température ambiante et à haute température des verres PA60.00 et PA70.00. Spectres acquis sur la ligne ODE-synchrotron SOLEIL.



ANNEXE.II

Données de viscosités des verres PbO-Al₂O₃-SiO₂

Verres PbO-Al₂O₃-SiO₂ (joint 50 mol% SiO₂)

T (K)	PA50.10	T (K)	PA50.20
779.1	12.92	908.5	12.49
789.3	12.37	917.1	12
798.7	11.78	927.6	11.56
809	11.21	938.3	11.12
817.6	10.71	940.7	10.99
829.3	10.14	947.2	10.7
839.6	9.59	961.6	10.15
850.7	9.07	972.2	9.76
860.7	8.67	982.6	9.39
		991.8	9.07

Verres PbO-Al₂O₃-SiO₂ (joint 1)

T (K)	PA80.10	T (K)	PA60.20	T (K)	PA40.30
1042.01	12.69	966.88	12.72	932	12.52
1052.72	12.41	986.37	12	941.87	12.11
1063.01	12.1	990.5	11.87	943.83	12
1066.85	12	1000.25	11.49	951.89	11.62
1083.86	11.55	1012.04	11.11	973.17	10.83
1093.77	11.3	1021.90	10.77	984.25	10.41
1103.62	11.06	1032.48	10.42	996.87	9.99
1113.58	10.83	1043.82	10.04	1008.31	9.55
1124.52	10.6	1054.10	9.71	1020.15	9.12
1135.57	10.36	1066.05	9.37		
1146.41	10.13	1075.79	9.08		
1156.31	9.92				
1166.25	9.71				
1175.25	9.52				
1185.83	9.32				
1196.63	9.12				
1206.47	8.95				

Données Raman complémentaires pour les aluminosilicates de plomb

Le tableau ci-dessous présente les paramètres de nombre d'ondes ν , largeur à mi-hauteur FWHM et l'aire sous le pic.

Joint (R= PbO/Al₂O₃=1)

PA90.05	ν	FWHM	aire
Pic 1	1207.6	71.4608	0.13453
Pic 2	1141.25	100.747	0.46961
Pic 3	1050.1	82.4114	0.22373
Pic 4	970.333	90.7386	0.11522
Pic 5	909.72	55.137	0.05745

PA80.10	ν	FWHM	aire
Pic 1	1191.55	67.0395	0.11563
Pic 2	1128.2	96.1848	0.39048
Pic 3	1037.96	90.1612	0.22136
Pic 4	957.471	89.3809	0.17297
Pic 5	902.351	56.1121	0.10222

PA60.20	ν	FWHM	aire
Pic 1	1166.15	73.7964	0.11952
Pic 2	1095.12	107.791	0.39448
Pic 3	1010.21	86.2484	0.21756
Pic 4	939.806	80.6211	0.18865
Pic 5	890.669	54.9538	0.08206

PA40.30	ν	FWHM	aire
Pic 1	1129.17	81.5682	0.0641
Pic 2	1048.23	125.235	0.39228
Pic 3	978.365	89.3824	0.19483
Pic 4	916.447	82.2114	0.22991
Pic 5	875.599	62.8127	0.12211

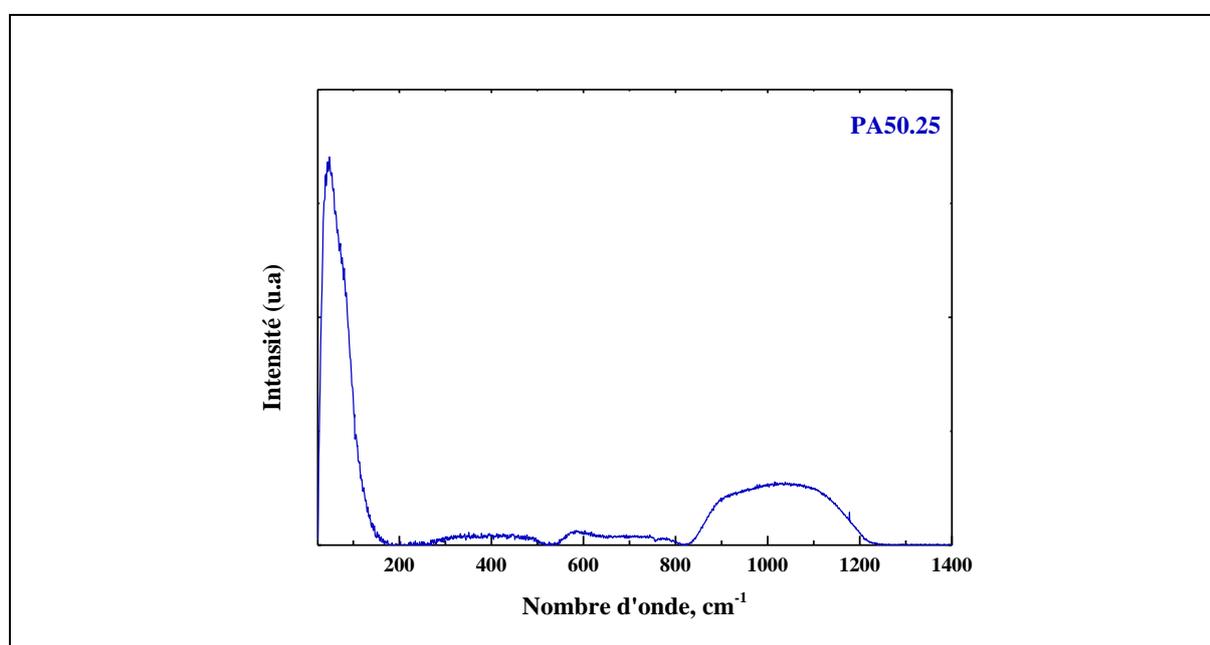
Joint (50 mol% SiO₂)

PA50.10	ν	FWHM	aire
Pic 1	1124.76	77.4555	0.05202
Pic 2	1059.29	91.7887	0.13445
Pic 3	976.078	89.5118	0.21337
Pic 4	916.904	87.4389	0.4431
Pic 5	864.591	61.2088	0.15843

PA50.15	ν	FWHM	aire
Pic 1	1121.82	84.1806	0.08754
Pic 2	1057.24	86.5986	0.14767
Pic 3	976.399	97.5952	0.26105
Pic 4	909.759	82.1197	0.3679
Pic 5	864.353	59.0983	0.13731

PA50.20	ν	FWHM	aire
Pic 1	1139.65	74.1665	0.06657
Pic 2	1061.89	118.127	0.34203
Pic 3	977.098	88.7851	0.217
Pic 4	911.338	76.8334	0.27382
Pic 5	870.928	55.1417	0.10276

Spectre Raman du verre PA50.25



Joint ($R = \text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$)

PA60.10	ν	FWHM	aire
Pic 1	1167.06	65.8574	0.038404
Pic 2	1102.23	111.352	0.34203
Pic 3	995.816	100.458	0.209556
Pic 4	932.878	87.3955	0.41287
Pic 5	880.968	57.8786	0.125167

PA40.15	ν	FWHM	aire
Pic 1	1058.15	127.196	0.20363
Pic 2	974.886	98.843	0.20381
Pic 3	920.582	73.2357	0.26346
Pic 4	869.776	70.5493	0.33083

ANNEXE.III

Données de viscosités des verres PbO-CaO-SiO₂

Verres PbO-CaO-SiO₂ (R= PbO/CaO=1)

T (K)	PC60.20	T (K)	PC60.20
860.35	12.41	843.36	12.33
869.99	11.88	852.7	11.81
878.45	11.42	863.31	11.26
891.68	10.76	874.46	10.67
902.69	10.26	887.67	9.96
913	9.8	898.55	9.42
923.35	9.37	908.28	8.99

Données Raman complémentaires pour les silicates de calcium et de plomb

Le tableau ci-dessous présente les paramètres de nombre d'ondes ν , largeur à mi-hauteur FWHM et l'aire sous le pic.

Joint (R= PbO/CaO=1)

PC80.10	ν	FWHM	aire
Pic 1	1142.33	102.699	0.04695
Pic 2	1187.74	67.1112	0.00699
Pic 3	1049.33	53.8668	0.02594
Pic 4	1029.4	102.446	0.19159
Pic 5	956.099	93.2425	0.10122
Pic 6	904.824	87.5984	0.03761

PA70.15	ν	FWHM	aire
Pic 1	1192.59	59.6496	0.00744
Pic 2	1139.84	103.193	0.07014
Pic 3	1051.33	51.6052	0.0226
Pic 4	1029.58	99.4617	0.26753
Pic 5	954.949	93.2217	0.14137
Pic 6	903.217	82.276	0.04989

PC60.20	ν	FWHM	aire
Pic 1	1139.58	85.7914	0.03006
Pic 2	1034.86	103.218	0.25729
Pic 3	955.655	96.8046	0.18659
Pic 4	900.35	77.9098	0.07663
Pic 5	854.035	47.3163	0.01326

PC50.25	ν	FWHM	aire
Pic 1	1112.96	90.5588	0.0115
Pic 2	1026.73	101.265	0.17646
Pic 3	943.299	100.129	0.21227
Pic 4	885.043	68.2903	0.04485
Pic 5	846.364	46.4241	0.02276

PC50.25	ν	FWHM	aire
Pic 1	1112.96	90.5588	0.0115
Pic 2	1026.73	101.265	0.17646
Pic 3	943.299	100.129	0.21227
Pic 4	885.043	68.2903	0.04485
Pic 5	846.364	46.4241	0.02276

Joint (50 mol% SiO₂)

PC50.12,5	ν	FWHM	aire
Pic 1	1124.33	83.9268	0.00963
Pic 2	1073.51	76.6508	0.02372
Pic 3	1013.12	83.3816	0.11201
Pic 4	942.711	100.615	0.20318
Pic 5	885.252	70.3308	0.04903
Pic 6	844.31	47.0956	0.01982

Résumé:

Ce travail porte sur l'immobilisation et le rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques. Le premier volet de cette étude porte sur l'effet de l'incorporation du plomb sur la structure et les propriétés des verres silicatés. Cette étude a été réalisée à partir de compositions de verre simples dans le système binaire PbO-SiO₂ et les deux systèmes ternaires PbO-CaO-SiO₂ et PbO-Al₂O₃-SiO₂. Le choix de ces compositions a permis de clarifier le rôle (Modificateur/formateur/structurant) du plomb dans ces verres. Des mesures de viscosité, de densité et de la température de transition vitreuse ont été effectuées sur les trois systèmes. Les résultats de ces analyses ont été complétés par des études spectroscopiques (spectroscopies Raman & d'absorption des rayons X) afin de lier les propriétés macroscopiques aux informations structurales dans un ordre à courte- et moyenne-distance.

Au vu des résultats obtenu, il a été démontré que le rôle du plomb dans les verres silicatés est complexe et qu'il peut être à la fois : modificateur, formateur de réseau formateur (voire dans une moindre mesure structurant) et compensateur de charge (dans les verres aluminosilicatés).

Le deuxième volet de cette étude porte sur la mise en œuvre et la caractérisation de vitrocéramiques obtenues par dévitrification des verres modèles simples étudiés dans la première partie. Les tests de dévitrification ont été effectués principalement sur quelques compositions issues des deux systèmes ternaires PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂. Les vitrocéramiques obtenues présentent toutes une cristallisation en surface. Ce résultat a été corrélé à la structure du verre parent qui n'obéit pas à la théorie de réseau aléatoire.

Mots clés: *Cristal au plomb, modificateur de réseau/formateur de réseau, vitrocéramiques au plomb.*

Abstract:

This thesis focuses on the immobilization and the role of lead in glasses and glass-ceramics. The first part of this study concerns the effect of the incorporation of lead on the structure and properties of silicate glass. This study was undertaken on simple glass compositions, in the binary system PbO-SiO₂ and the two ternaries systems (PbO-CaO-SiO₂ and PbO-Al₂O₃-SiO₂). The choice of these compositions was allows us to define the role of lead (modifier / former or structuring) in these glasses. Measurements of viscosity, density and glass transition temperature were carried out on the three systems. The results of these analyses have been completed by spectroscopic studies (Raman and X-ray absorption spectroscopies) in order to link macroscopic properties to structural information in a short- and medium-range order.

In view of the obtained results, it has been shown that the role of lead in silicate glasses is complex and that it can be at the same time: modifier, network former (and even network structuring effect) and charge compensator (in aluminosilicate glasses).

The second part of this study is dedicated to the production and characterization of glass-ceramics obtained by devitrification. The devitrification tests were carried out mainly on some compositions resulting from the two ternary systems PbO-Al₂O₃-SiO₂ and PbO-CaO-SiO₂. The obtained glass-ceramics shows a surface crystallization. This result has been correlated to the parent glass structure that does not obey the random network theory.

Key-words: *Lead crystal, network modifier/ network former, lead glass-ceramics.*