



**HAL**  
open science

**Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène**

Nolwenn Chouard

► **To cite this version:**

Nolwenn Chouard. Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . pastel-00644194

**HAL Id: pastel-00644194**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00644194>**

Submitted on 23 Nov 2011

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

*Spécialité* : Chimie Inorganique  
(École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux)

Présentée par

**Mlle. Nolwenn CHOUARD**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Structure, stabilité thermique et résistance sous  
irradiation externe de verres aluminoborosilicatés  
riches en terres rares et en molybdène**

Soutenue le 10 novembre 2011

Devant le jury composé de :

M. Didier GOURIER	Directeur de thèse
M. Gérard PANCZER	Rapporteur
M. Jean ROCHERULLÉ	Rapporteur
M. Serge BOUFFARD	Examinateur
M. George CALAS	Examinateur
Mme. Sandrine NALINE	Examinatrice
M. Daniel CAURANT	Co-directeur de thèse
M. Jean-Luc DUSSOSSOY	Responsable CEA



# *Remerciements*

Chers lecteurs et lectrices,

Avant de vous aventurer dans ce passionnant manuscrit, je vous invite à lire ces quelques lignes de remerciements, qui sont un hommage à toutes les personnes (peut être vous ?) qui ont participé, de près ou de loin, de gré ou de force, à ce travail de thèse. Si aujourd'hui j'ai l'honneur de pouvoir me présenter en tant que Docteur Chouard, c'est sans nul doute grâce à leur aide précieuse.

Cette thèse a été effectuée au *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) de Chimie-ParisTech (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris)*. Avant toute chose, je tiens donc à remercier **Didier Gourier**, directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueillie durant trois années. Je remercie également le CEA de Marcoule pour avoir financé ce travail et en particulier **Bruno Lorrain**, chef du *Service d'Etude et Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM)*, ainsi qu'**Aurélien Ledieu** et **Olivier Pinet**, chefs successifs du *Laboratoire d'Etude et Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC)*, pour m'y avoir reçue régulièrement, toujours très chaleureusement.

Je remercie Monsieur **Georges Calas** d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse, et Messieurs **Gérard Panczer** et **Jean Rocherullé**, rapporteurs de ce travail, pour le soin qu'ils ont apporté à la lecture de ce manuscrit quelque peu épais. Je remercie également Madame **Sandrine Naline** et Monsieur **Serge Bouffard** d'avoir accepté de participer au jury.

Cette thèse a été réalisée sous la direction du professeur **Didier Gourier**. Je le remercie sincèrement de la confiance et de la bienveillance qu'il a toujours eue à mon égard durant ces trois années.

Au quotidien, l'encadrement de ce travail a été assuré par **Daniel Caurant**. Je tiens à le remercier profondément pour sa disponibilité sans limite et également pour l'attention et l'écoute qu'il m'a toujours accordée. Je n'oublierai pas nos nombreuses et passionnantes discussions scientifiques, qui ont notamment permis de mettre en évidence le si bien nommé « effet Chouard », mais également nos crises de fous rires avec « l'effet Guezi » !

J'adresse aussi mes remerciements sincères à **Odile Majérus**, co-encadrante de ce travail de thèse, pour ses conseils judicieux et sa gentillesse. Les caipirinhas du Brésil, le bain de mer agité sur la plage de Salvador ou encore les fish and chips d'Oxford resteront pour moi des souvenirs impérissables...

Je remercie aussi chaleureusement **Jean-Luc Dussossoy** pour m'avoir accompagné durant ces trois années de travail. Ce roman à suspense qu'est mon manuscrit (!) n'aurait pas été le même sans son aide précieuse, son soutien et sa bienveillance.



Un grand merci également à **Sylvain Peugeot** qui m'a formée pour la partie « irradiation » et qui a toujours suivi tout mon travail de très près. Sa gentillesse, sa disponibilité et sa pédagogie m'ont amené à me poser les bonnes questions pour aller au fond des choses et je lui en suis extrêmement reconnaissante.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer pendant ces trois années de thèse : **Rita Baddour-Hadjean**, **Jean-Pierre Pereira-Ramos** mais aussi **Julien de Bonfils** et **Dominique de Ligny** pour la spectroscopie Raman, **Omar Bouddouma** pour la microscopie électronique à balayage, **Michel Fialin** et **Frédéric Couffignal** pour la microsonde électronique, **Thibault Charpentier** pour la RMN, **Philippe Vermaut** pour la microscopie électronique en transmission, **Clara Grygiel** et **Isabelle Monnet** pour les irradiations au GANIL, **Lionel Thomé** et **Cyril Bachelet** pour les irradiations au CSNSM, **Sergei Klimin** et **Dimitry Pytalev** pour la spectroscopie d'absorption optique... Sans oublier les trois merveilleux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : **Delphine Thibault**, **Boris Narboux** et **Nadia Guezi-Hasni**. Je suis sincèrement reconnaissante envers toutes ces personnes qui m'ont toujours été d'une aide précieuse quant à la préparation, la réalisation et l'interprétation de mes expériences.

Je remercie aussi toutes les personnes du *SECM* qui m'ont été d'une grande aide et qui m'ont toujours accueillie chaleureusement lors de mes visites sous le soleil de Marcoule (ou sous le vent parfois !). Merci à **Virginie** pour son aide pour le polissage de mes échantillons et leur observation au microscope électronique à balayage, merci à **Sophie** pour tous ses conseils judicieux en ce qui concerne le molybdène dans les verres, merci à **Bruno** pour m'avoir gentiment fourni des creusets en platine, et merci à **Fabienne** pour tous les ordres de mission qu'elle a du faire pour moi (parfois au dernier moment !) au cours de ces trois années. Je remercie également **Nicolas** et **Isabelle** qui ont eu l'extrême gentillesse de souvent me raccompagner de Marcoule à la gare d'Avignon TGV.

Merci également à tous les membres du *LCMCP* avec qui cela a été un véritable plaisir de travailler pendant trois ans. Merci à **Isabelle** (qui est depuis partie vers d'autres aventures à Dijon), **Ikrame** et **Catherine** du secrétariat pour leur gentillesse et leur disponibilité sans limite pour tous les problèmes que j'ai pu rencontrer avec les ordres de mission, merci à **Laurent** et à sa technique infailible pour couler les verres sans renverser le creuset dans le four (!), merci à **Domitille** pour son soutien et pour les bons moments passés à Nantes, merci à **Philippe**, **Jean-François** et **Gilles** pour l'animation musique de nos repas de Noël... et merci à tous les autres pour leur bonne humeur et leur gentillesse. J'ai une pensée spéciale pour mes deux adorables collègues de bureau qui ont du supporter patiemment la chaleur imposée dans le bureau par une thésarde frileuse : **Alban** et **Christian**, je vous laisse désormais le choix d'allumer ou non le radiateur !!

Un grand merci également à tous les thésards et post-docs de Paris et de Marcoule. Merci « aux anciens » : **Marion, Magali, Olivier, Hélène, Sébastien, Florian, PO, Aurélie, Radja, Hélène, Adam, Frédéric**. Merci « aux actuels » : **Hassiba, Amélie, Estelle** (les deux), **Ibrahim, Clément, Abde, Sam, Robert, Andréas, Christian, Arnold, Ludovic, Biagio, Maroua, Simon, Anaël, Xavier, Mathieu** et **Marie**. Ce fut un plaisir de vous rencontrer, de partager des galères, mais aussi des très bons moments que cela soit lors de congrès ou de soirées (spéciale dédicace à **Simon** qui se souviendra sûrement longtemps de mon pot de thèse !). Je souhaite bon courage à ceux qui ont commencé en même temps que moi et qui vont soutenir très prochainement.

Je souhaite également remercier tous mes amis, qui m'ont toujours soutenue, dans les bons moments et dans les moins bons, avec une mention spéciale pour **Mélanie** (GMQJB) qui a lu mon manuscrit de A à Z, bien qu'elle ne soit absolument pas du domaine, et qui a corrigé des fautes d'orthographe et reformulé certains groupes de mots légèrement redondants... Et ça, je doit le dire, est parfaitement « en accord » avec sa gentillesse et sa générosité.

Pour terminer cette longue liste, je tiens à remercier infiniment mes **parents** et ma petite sœur **Camille** pour leur confiance et leur soutien sans faille...

Et enfin, merci à **Samuel**, qui a toujours été là pour moi, depuis notre premier échange dans un couloir du labo. Sa présence, son soutien et ses encouragements représentent énormément pour moi, et cette thèse n'aurait pas été la même sans cette belle rencontre.



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## *Partie A*

### **CHAPITRE 1 – PROBLEMATIQUE DU CONFINEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES DE HAUTE ACTIVITE .....**

<b>5</b>	<b>5</b>
1. ORIGINE ET GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES.....	5
1.1. <i>Le cycle du combustible UOX actuel</i> .....	5
1.2. <i>Stratégie de gestion des déchets nucléaires issus du retraitement des combustibles usés (cycle fermé)</i>	6
1.3. <i>Tendance actuelle d'évolution du combustible dans les REP et des matrices vitreuses de confinement</i>	13
2. ETAT DE L'ART SUR LES VERRES DE CONFINEMENT A HAUT TAUX DE CHARGE .....	16
3. LE MOLYBDENE, LES TERRES RARES ET LES PLATINOÏDES DANS LES VERRES ALUMINOBOROSILICATES .....	17
3.1. <i>Structure des verres aluminoborosilicatés</i> .....	17
3.2. <i>Le molybdène dans les verres</i> .....	17
3.3. <i>Les terres rares dans les verres</i> .....	21
3.4. <i>Effets des platinoïdes sur la structure des verres nucléaires</i> .....	24
4. LES PRINCIPALES PHASES CRISTALLINES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER DANS LES VERRES A HAUT TAUX DE CHARGE .....	24
4.1. <i>Les phases molybdates</i> .....	24
4.2. <i>La phase apatite <math>Ca_2TR_8(SiO_4)O_2</math> (TR : terres rares)</i> .....	30
4.3. <i>Les platinoïdes</i> .....	36
5. ENJEU DE CETTE ETUDE .....	39
6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1.....	41
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	42

### **CHAPITRE 2 – SYNTHESSES ET METHODES EXPERIMENTALES.....**

<b>47</b>	<b>47</b>
1. STRATEGIE .....	47
1.1. <i>Objectifs</i> .....	47
1.2. <i>Les différentes séries de verres</i> .....	48
2. SYNTHESSES DES VERRES ET DES CERAMIQUES.....	51
2.1. <i>Les verres</i> .....	51
2.2. <i>Les céramiques</i> .....	54
3. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYEES .....	55
3.1. <i>Densité</i> .....	55
3.2. <i>Analyse thermique différentielle (ATD)</i> .....	56
3.3. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	56
3.4. <i>Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)</i> .....	57
3.5. <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	57
3.6. <i>Microsonde électronique</i> .....	57
3.7. <i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i> .....	58
3.8. <i>Raman</i> .....	60
3.9. <i>Absorption optique</i> .....	61
4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.....	63
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	64

**CHAPITRE 3 – ETUDE DES PROCESSUS DE CRISTALLISATION DANS UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN MOLYBDENE OU EN NEODYME ..... 66**

1. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES MOLYBDATES DANS UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN OXYDE DE MOLYBDENE.....	67
1.1. Description microstructurale et structurale du verre Mo refroidi lentement à 1°C/min depuis l'état fondu.....	67
1.2. Effet de la température de croissance du traitement isotherme.....	70
1.3. Discussion sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates.....	77
1.4. Effet des platinoïdes sur la cristallisation des molybdates.....	78
2. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'APATITE SILICATEE DANS UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN OXYDE DE NEODYME.....	80
2.1. Description microstructurale et structurale du verre Nd refroidi lentement à 1°C/min depuis l'état fondu.....	80
2.2. Effet de la température de croissance du traitement isotherme.....	83
2.3. Discussion sur la cristallisation de l'apatite.....	89
2.4. Effet des platinoïdes sur la cristallisation de l'apatite.....	90
3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3.....	93
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	94

**CHAPITRE 4 – EFFET DES TERRES RARES SUR LA SEPARATION DE PHASE ET LA CRISTALLISATION D'UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN MOLYBDENE ..... 96**

1. EFFET DES TERRES RARES SUR LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE.....	97
1.1. Disparition de la séparation de phase dans les verres trempés.....	97
1.2. Evolution de la cristallisation des phases molybdates dans les verres refroidis lentement à 1°C/min.....	98
1.3. Relation entre la concentration en Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et la solubilité du molybdène dans le verre.....	102
1.4. Effet cinétique de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur la cristallisation de la powellite CaMoO <sub>4</sub> .....	104
1.5. Conclusion sur l'effet des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre.....	105
2. ROLE STRUCTURAL DES TERRES RARES DANS LE VERRE ET IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT DU MOLYBDENE.....	107
2.1. Impact des terres rares sur la structure du réseau aluminoborosilicaté et sur la distribution des cations compensateurs de charge.....	108
2.2. Impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre.....	121
2.3. Impact de la concentration en néodyme sur son environnement dans le verre.....	128
3. DISCUSSION : ORIGINES POSSIBLES DE L'EFFET DES TERRES RARES SUR LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE.....	134
4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4.....	138
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	140

**CHAPITRE 5 – EFFET DU MOLYBDENE SUR LA CRISTALLISATION D'UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN OXYDE DE TERRE RARE..... 144**

1. ROLE STRUCTURAL DU MOLYBDENE DANS LE VERRE ET IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE.....	145
1.1. Impact du molybdène sur la structure du réseau aluminoborosilicaté et sur la distribution des cations compensateurs de charge.....	145
1.2. Impact du molybdène sur l'environnement du néodyme dans le verre.....	158
1.3. Conclusion sur les modifications structurales induites par l'ajout de teneurs croissantes en MoO <sub>3</sub> dans le verre.....	159
2. EFFET DU MOLYBDENE SUR LA CRISTALLISATION DE L'APATITE.....	161
2.1. Evolution de la cristallisation dans les verres refroidis lentement à 1°C/min.....	161
2.2. Apport de la spectroscopie Raman.....	165
2.3. Apport de la spectroscopie d'absorption optique.....	167
2.4. Mise en évidence de l'effet nucléant de MoO <sub>3</sub> sur la cristallisation de l'apatite.....	168
3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5.....	175
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	177

## Partie B

<b>CHAPITRE 1 – ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>179</b>
1. EFFETS D'IRRADIATION : PRINCIPES .....	179
1.1. Les différentes sources d'irradiation.....	179
1.2. Interactions rayonnement - matière.....	180
1.3. Interactions des différentes particules avec les matrices de stockage.....	182
1.4. Les différentes techniques d'irradiation.....	183
2. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VERRES .....	185
2.1. Effets d'irradiation dans le verre de silice SiO <sub>2</sub> .....	185
2.2. Effets d'irradiation dans les verres silicatés .....	188
2.3. Effets d'irradiation dans les verres borosilicatés.....	191
3. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES APATITES .....	200
3.1. Les changements de volume.....	201
3.2. L'amorphisation .....	206
4. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VITROCERAMIQUES .....	214
5. ENJEU DE CETTE ETUDE.....	217
6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1.....	218
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	219
<b>CHAPITRE 2 – METHODOLOGIE.....</b>	<b>223</b>
1. STRATEGIE .....	223
2. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIES SOUS IRRADIATION.....	227
2.1. Les phases pures de référence .....	227
2.2. Les vitrocéramiques.....	228
3. SIMULATION DE L'AUTO-IRRADIATION PAR IMPLANTATION IONIQUE.....	230
3.1. Irradiations externes aux ions lourds de faible énergie (Au <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> ).....	230
3.2. Irradiations externes aux ions lourds de haute énergie ( <sup>70</sup> Zn et <sup>129</sup> Xe).....	233
4. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYEES .....	241
4.1. Caractérisations macroscopiques des échantillons.....	241
4.2. Caractérisations structurales et microstructurales des échantillons.....	243
5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.....	246
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	246
<b>CHAPITRE 3 – EFFETS D'IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS DANS UN VERRE, UNE CERAMIQUE APATITE ET DEUX VITROCERAMIQUES A BASE D'APATITE.....</b>	<b>248</b>
1. EFFETS DES IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS DE FAIBLE ENERGIE (AU 1,9-6,75 MeV EN MODE DOUBLE ENERGIE).....	248
1.1. Etude du verre aluminoborosilicaté .....	248
1.2. Etude de la céramique apatite .....	254
2. EFFETS DES IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS (ZN, XE) DE HAUTE ENERGIE - INFLUENCE DU POUVOIR D'ARRET ELECTRONIQUE.....	260
2.1. Etude du verre .....	260
2.2. Etude de la céramique apatite .....	268
2.3. Comparaison des phases de références (verre, céramique apatite) irradiées aux ions lourds de basse et haute énergies.....	276
2.4. Etude des vitrocéramiques.....	279
3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3.....	290
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	292
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>294</b>



# **Introduction générale**





# Introduction générale

Un des grands défis de l'industrie électronucléaire concerne la gestion des déchets radioactifs qu'elle génère. En France, la stratégie employée depuis plus de 30 ans consiste à retraiter le combustible usé pour en extraire l'uranium et le plutonium, composés énergétiquement valorisables qui pourront être réutilisés dans de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium. Les produits de fission et actinides mineurs (PFA) présents dans le combustible usé sont pour leur part considérés comme des déchets ultimes très nocifs et doivent donc être confinés (par dissolution par exemple) dans des matrices solides durables telles que des matrices vitreuses. Actuellement, la matrice de confinement utilisée en France depuis la fin des années 80 à l'usine de retraitement de La Hague est un verre borosilicaté homogène<sup>1</sup> (appelé R7T7), qui peut incorporer jusqu'à 18,5 % massiques en PFA.

A l'avenir, il est envisagé d'augmenter la concentration en PFA incorporée dans les verres, en étudiant la possibilité de mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse à plus Haut Taux de Charge (HTC). Ce nouveau verre HTC devrait répondre à un cahier des charges bien précis avec par exemple :

- Une capacité d'accueil plus élevée de l'ensemble du spectre des éléments (radioactifs ou non)<sup>2</sup> présents dans les déchets ;
- Une température de transition vitreuse élevée pour tenir compte de l'augmentation de la température au cœur du verre ;
- Une faible tendance à la cristallisation ;
- Une résistance élevée à la lixiviation par l'eau (durabilité chimique) pour limiter les risques de diffusion des radionucléides dans la biosphère ;
- Une tenue élevée à l'auto-irradiation sous l'effet des rayonnements ( $\alpha$  en particulier).

Dans le contexte de formulation et d'optimisation de ce nouveau verre HTC, l'incorporation d'oxyde de molybdène et d'oxyde de terres rares, qui sont des produits de fission présents en quantité abondante dans les solutions récupérées après retraitement du combustible usé, est une problématique liée à leur faible limite de solubilité dans les verres borosilicatés. En effet, les terres rares et le molybdène peuvent induire, au cours de la fabrication du verre, des phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation de phases riches en molybdène comme les molybdates alcalins et alcalinoterreux ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ) et également de phases riches en terres rares (TR) comme les apatites silicatées ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). Ces

---

<sup>1</sup> Hormis la présence des platinoïdes (Ru, Rh, Pd) qui font partie des déchets et qui sont quasiment insolubles dans les verres.

<sup>2</sup> Il est important que, dans la mesure du possible, mêmes les éléments non radioactifs présents dans les solutions de PFA soient solubilisés dans la matrice vitreuse car leur cristallisation pourrait conduire à la formation de phases susceptibles d'incorporer des quantités plus ou moins importantes de radionucléides  $\alpha$  et  $\beta$ .

phases cristallines, qui pourraient potentiellement se former dans le verre HTC après coulée de la fonte verrière dans les conteneurs industriels, peuvent incorporer des radionucléides  $\alpha$  dans leur structure (c'est-à-dire des actinides mineurs comme Np, Am et Cm dans ce cas). Au cours du temps, lors de l'entreposage et du stockage, elles pourraient s'amorphiser sous l'impact de l'auto-irradiation  $\alpha$ , gonfler et induire des fractures dans le verre résiduel conduisant ainsi à une augmentation de la surface spécifique de la matrice. De plus, la formation de cristaux de compositions différentes de celle du verre homogène souhaité (du fait de la cristallisation non congruente) pourrait mener à un matériau composite pour lequel la phase vitreuse résiduelle serait appauvrie en éléments constitutifs des phases cristallines, ce qui pourrait modifier les propriétés physico-chimiques de la matrice de confinement, comme sa durabilité chimique par exemple.

Ainsi, ce travail de thèse se décomposera en deux axes de recherche assez différents. Le premier axe de nos travaux fait suite à trois thèses précédentes, réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) en collaboration étroite avec le Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC) du CEA de Marcoule, et consistera à étudier les relations pouvant exister entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés dérivés de la composition d'un verre HTC à 22,5 % massiques en PFA. L'objectif principal de ce type d'étude est de comprendre les différents mécanismes de cristallisation mis en jeu (lors de refroidissement lent ou de traitements thermiques isothermes), afin d'optimiser la composition du verre (pour qu'il soit le plus homogène possible, sans phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation). Dans notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet de la présence simultanée de teneurs variables en terres rares et en molybdène dans un verre à sept oxydes, appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , sur sa structure et sur la compétition entre la cristallisation des différentes phases. Par ailleurs, l'effet de la présence simultanée de platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  dans notre cas), éléments quasiment insolubles présents en quantité relativement abondante dans les déchets et connus pour jouer un rôle d'agent nucléant dans certains cas, sera également abordé dans ce premier axe.

Le deuxième axe de ce travail de thèse consistera en une approche totalement différente et originale par rapport aux études réalisées sur les verres HTC au cours des thèses précédentes. Il s'agira ici de considérer un verre de type HTC partiellement cristallisé en apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (la présence de molybdène au sein du verre résiduel ou sous forme de molybdates ne sera pas étudié dans ce travail). La présence de cristaux d'apatite pourrait être envisageable dans le cadre d'une matrice de confinement uniquement dans le cas où leur formation ne modifierait pas les propriétés de la matrice vitreuse initiale sans cristaux, en particulier au niveau de son comportement à long terme (durabilité chimique et résistance à l'auto-irradiation). Dans ce contexte, les enjeux de ce deuxième axe d'étude seront d'apporter des premiers éléments de réponse sur la possibilité ou non d'accepter la présence de ces cristaux d'apatite au sein de la matrice vitreuse, du fait de l'auto-irradiation  $\alpha$  que subiront ces derniers au cours de l'entreposage et du stockage des colis. Pour ce faire, il s'agira de

comprendre les modifications macroscopiques et structurales induites par les désintégrations  $\alpha$  (et plus particulièrement par les interactions nucléaires provenant essentiellement des noyaux de recul) dans un verre partiellement cristallisé en apatite. Nous étudierons donc dans ce travail le comportement sous irradiation externe aux ions lourds<sup>3</sup> de deux vitrocéramiques contenant des cristaux d'apatite dispersés dans une matrice vitreuse aluminoborosilicatée. Ces deux matériaux seront notamment synthétisés de manière à obtenir deux tailles de cristaux d'apatite différentes (d'environ 5-10  $\mu\text{m}$  pour l'un et 30-40  $\mu\text{m}$  pour l'autre), afin d'étudier l'impact de la microstructure sur leur résistance à l'irradiation. Par ailleurs, une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et un verre aluminoborosilicaté appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$  seront également étudiés afin de servir de matériaux de référence.

Ainsi, ce manuscrit s'articulera autour de deux grandes parties. La première partie (partie A) sera consacrée à l'étude des relations pouvant exister entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés issus du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA. Elle sera constituée de 5 chapitres. Le premier chapitre présentera le contexte de l'étude, l'intérêt de la mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse à haut taux de charge et l'état de l'art sur les études déjà réalisées sur de tels verres. La problématique de la présence de molybdène, de terres rares et de platinoïdes dans les verres (en terme d'impact sur leur structure et leur tendance à la cristallisation) y sera également développée. Les différentes compositions de verres étudiées, les conditions générales de synthèse de ces verres et les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de nos travaux seront décrites dans le chapitre 2. Les chapitres 3, 4 et 5 présenteront ensuite les différents résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, pour ce premier axe. Le chapitre 3 abordera tout d'abord les processus de cristallisation mis en jeu dans un verre aluminoborosilicaté contenant de l'oxyde de molybdène ou de l'oxyde de néodyme, en prenant également en compte l'effet de la présence ou non de platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  seul dans notre étude). Puis, le chapitre 4 présentera l'étude de l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare ( $\text{TR}_2\text{O}_3$  avec  $\text{TR} = \text{Nd}$  ou  $\text{La}$ ) sur la séparation de phase liquide-liquide des molybdates, sur la tendance à la cristallisation des phases riches en molybdène ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) et sur l'évolution de la structure du verre. Enfin, le chapitre 5 s'intéressera à l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  sur la tendance à la cristallisation de l'apatite silicatée riche en terres rares ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) et sur l'évolution de la structure du verre.

La deuxième partie de la thèse (partie B) sera consacrée quant à elle aux effets des irradiations externes aux ions lourds (d'énergie variant de quelques MeV à plusieurs centaines de MeV)

---

<sup>3</sup> Dans notre travail de thèse, aucun dopage de nos matériaux par des actinides n'a été réalisé, car c'est une expérience très lourde à mettre en œuvre. Les effets des désintégrations  $\alpha$  ont donc été simulés par des irradiations externes aux ions lourds. En particulier, deux types d'irradiation ont été réalisés sur nos différents échantillons : des irradiations aux ions lourds de faible énergie (Au à 1,9-6,75 MeV) et des irradiations aux ions lourds de haute énergie (Xe et Zn à 90, 663 et 995 MeV)

sur les évolutions macroscopiques et structurales d'un verre aluminoborosilicaté, d'une céramique apatite et de deux vitrocéramiques contenant des cristaux d'apatite de même composition mais de distributions en taille différentes. Elle sera déclinée en 3 chapitres. Le premier chapitre consistera en une synthèse bibliographique qui aura pour but principal de présenter les résultats des études reportées dans la littérature sur le comportement sous irradiation (externe aux électrons, externe aux ions lourds et auto-irradiation) des verres, de l'apatite silicatée riche en terre rare et de vitrocéramiques. Le chapitre 2 présentera ensuite le protocole de synthèse de nos matériaux ainsi que la méthodologie employée pour les irradier. Enfin, le chapitre 3, qui constituera le dernier chapitre de ce mémoire de thèse, présentera les résultats obtenus sur le comportement sous irradiation de nos échantillons (en terme d'évolutions macroscopiques et structurales), en fonction du type d'irradiation réalisé.

# **Partie A**



# Chapitre 1

## Problématique du confinement des déchets nucléaires de haute activité

<b>1. ORIGINE ET GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES .....</b>	<b>5</b>
1.1. LE CYCLE DU COMBUSTIBLE UOX ACTUEL .....	5
1.2. STRATEGIE DE GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES ISSUS DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES USES (CYCLE FERME) .....	6
1.2.1. Les déchets ultimes : les produits de fission et actinides mineurs.....	6
1.2.2. Le verre comme matériau de confinement.....	9
1.2.3. Les procédés de vitrification .....	11
1.3. TENDANCE ACTUELLE D'EVOLUTION DU COMBUSTIBLE DANS LES REP ET DES MATRICES VITREUSES DE CONFINEMENT .....	13
1.3.1. Nouveaux combustibles à haut taux de combustion et nouvelles solutions de déchets .....	13
1.3.2. Nécessité de mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse : du verre R7T7 au verre HTC .....	14
<b>2. ETAT DE L'ART SUR LES VERRES DE CONFINEMENT A HAUT TAUX DE CHARGE .....</b>	<b>16</b>
<b>3. LE MOLYBDENE, LES TERRES RARES ET LES PLATINOÏDES DANS LES VERRES ALUMINOBOROSILICATES .....</b>	<b>17</b>
3.1. STRUCTURE DES VERRES ALUMINOBOROSILICATES .....	17
3.2. LE MOLYBDENE DANS LES VERRES .....	17
3.2.1. Le molybdène dans les verres silicatés et borosilicatés .....	17
3.2.2. Le molybdène dans les verres de molybdate .....	20
3.3. LES TERRES RARES DANS LES VERRES.....	21
3.4. EFFETS DES PLATINOÏDES SUR LA STRUCTURE DES VERRES NUCLEAIRES .....	24
<b>4. LES PRINCIPALES PHASES CRISTALLINES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER DANS LES VERRES A HAUT TAUX DE CHARGE .....</b>	<b>24</b>
4.1. LES PHASES MOLYBDATES .....	24
4.1.1. Le molybdate de calcium $CaMoO_4$ .....	25
4.1.2. Le molybdate de sodium $Na_2MoO_4$ .....	29
4.2. LA PHASE APATITE $Ca_2TR_8(SiO_4)O_2$ (TR : TERRES RARES).....	30
4.2.1. Composition des phases de structure apatite .....	30
4.2.2. Microstructure des phases de type apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ formées au sein des verres silicatés.....	32
4.2.3. Structure de l'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ .....	33
4.3. LES PLATINOÏDES.....	36
4.3.1. Composition et microstructure des platinoïdes .....	36
4.3.2. Effets des platinoïdes sur la tendance à la cristallisation des verres nucléaires .....	38
<b>5. ENJEU DE CETTE ETUDE .....</b>	<b>39</b>
<b>6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 .....</b>	<b>41</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>42</b>





# Chapitre 1

## Problématique du confinement des déchets nucléaires de haute activité

Afin de mieux comprendre le cadre dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, nous présentons dans ce premier chapitre la problématique du confinement des déchets radioactifs de haute activité à vie longue, produits par l'industrie électronucléaire. Ainsi, nous aborderons, dans un premier temps, des notions générales sur la production et la gestion des déchets nucléaires générés par l'utilisation des combustibles actuels et des combustibles à haut taux de combustion envisagés pour l'avenir. Les matrices vitreuses mises au point (et en cours d'optimisation) pour le confinement des solutions de déchets issues du retraitement des différents combustibles usés seront également présentées. Puis, nous nous intéresserons aux différentes études précédemment menées sur les verres dits à Haut Taux de Charge (verres HTC), qui sont des verres complexes ayant servi de base à l'ensemble de ce travail de thèse. Nous présenterons ensuite des données bibliographiques concernant la structure des verres de confinement (en se concentrant sur l'environnement du molybdène et des terres rares et sur l'incorporation des platinoïdes dans les verres) et les différentes phases cristallines susceptibles de se former au cours du refroidissement de la fonte (molybdates sodique et calcique, apatite silicatée riche en terres rares) et d'accueillir des radionucléides  $\alpha$  et  $\beta$  dans leur structure. Ces données seront nécessaires à la compréhension des mécanismes structuraux et de cristallisation mis en jeu dans la suite de ce travail. Enfin, nous exposerons les enjeux de cette première partie de notre travail thèse (partie A).

### 1. Origine et gestion des déchets nucléaires

En France, la grande majorité des déchets radioactifs sont d'origine électronucléaire. Ils proviennent de la production d'électricité dans les réacteurs REP<sup>1</sup> et du cycle du combustible. Le cycle fermé, mis en œuvre en France notamment, consiste à traiter les combustibles usés afin de séparer la matière encore énergétiquement valorisable (U, Pu), qui sera recyclée, et les déchets ultimes (PFA : Produits de Fissions et Actinides mineurs), qui seront quant à eux conditionnés de façon sûre et durable.

#### *1.1. Le cycle du combustible UOX actuel*

Les combustibles « Eau Légère » utilisés en France ont évolué d'un combustible nommé UOX1 vers un combustible nommé UOX2. Ils sont constitués d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  :  $^{238}\text{U}$

---

<sup>1</sup> REP : Réacteurs à Eau Pressurisée. Ces réacteurs constituent l'ensemble des centrales nucléaires actuellement en fonctionnement en France.

enrichi en  $^{235}\text{U}$  à hauteur respectivement de 3,5 et 3,8 % (contre 0,7 %  $^{235}\text{U}$  présent naturellement dans les minerais d'uranium). Les noyaux fissiles  $^{235}\text{U}$  permettent d'initier spontanément des réactions de fission au sein du combustible pour produire respectivement 33 GWj et 45 GWj d'énergie par tonne pour les deux combustibles précédents. Après trois ans en réacteur, le combustible UOX1 usé contient, en plus d'une grande quantité de  $^{238}\text{U}$ , et de 0,9 %  $^{235}\text{U}$ , des transuraniens (1 % de plutonium et 0,1 % d'actinides mineurs (Np, Am, Cm)) et des produits de fission (4 %) (voir Tableau 1 § 1.2.1.) [1,2].

Les produits de fission et les actinides mineurs présentent une radiotoxicité<sup>2</sup> très importante (émetteurs de rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et nécessitent donc des précautions de gestion mobilisant des moyens industriels puissants. Le risque qu'ils peuvent présenter pour l'homme et l'environnement a conduit à la mise en place d'une gestion particulière et très contrôlée de leur devenir variant suivant les pays. Aujourd'hui, deux politiques coexistent à travers le monde : le stockage direct du combustible usé (cycle ouvert) mis en place aux Etats-Unis ou en Suède par exemple et le retraitement pour valoriser l'uranium et le plutonium présents dans le combustible usé en fabricant de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium MOX (Mixed Oxide fuel) comme c'est le cas en France (cycle fermé) (ainsi qu'au Royaume-Uni, en Allemagne, en Suisse, au Japon et en Russie) [3].

## ***1.2. Stratégie de gestion des déchets nucléaires issus du retraitement des combustibles usés (cycle fermé)***

### *1.2.1. Les déchets ultimes : les produits de fission et actinides mineurs*

Après trois ans d'entreposage dans une piscine de désactivation, le combustible usé est retraité par extraction de l'uranium et du plutonium, matière énergétiquement valorisable, via le procédé PUREX<sup>3</sup> (Plutonium Uranium Refining by Extraction) [4,5]. L'ensemble des déchets est alors isolé sous forme de solutions qui sont entreposées pendant un an dans des cuves de stockage en acier avant d'être conditionnées (vitrification). A ces déchets viennent s'ajouter des éléments provenant du rinçage alcalin des installations (Na), de la dégradation des solvants (P), ou encore de la corrosion des appareillages de dissolution et d'extraction en acier inoxydable (Fe, Ni, Cr). La composition des solutions de déchets obtenues après retraitement du combustible usé UOX1 est présentée dans le Tableau 1.

---

<sup>2</sup> La radiotoxicité traduit la capacité de nuisance d'une matière radioactive et tient compte à la fois de l'activité intrinsèque des déchets et de l'estimation des risques biologiques liés à leur ingestion. Elle s'exprime en dose (sievert Sv) et est évaluée en multipliant la radioactivité d'un radionucléide (exprimée en becquerel Bq qui correspond au nombre de désintégrations spontanées par seconde) par un facteur de dose (Sv/Bq) tenant compte du métabolisme du radionucléide dans l'organisme une fois ingéré ou inhalé, de la nature et de l'énergie des rayonnements émis et de la radiosensibilité des tissus.

<sup>3</sup> Dans le procédé PUREX, les éléments combustibles sont dissous à chaud dans une solution d'acide nitrique concentrée. La solution est clarifiée et les éléments insolubles appelés fines de dissolution sont stockés séparément. L'uranium et le plutonium sont alors sélectivement extraits du reste de la solution par un procédé d'extraction liquide - liquide utilisant une solution de tributyle phosphate (TBP). Le procédé PUREX permet de récupérer environ 99,9 % de l'uranium et du plutonium du combustible usé.

<b>Teneurs des oxydes en g/t d'U</b>			
<b>Produits de fission</b>		<b>Actinides</b>	
SeO <sub>2</sub>	77,04	UO <sub>2</sub>	192,90
Rb <sub>2</sub> O	385,06	NpO <sub>2</sub>	473,30
SrO	988,24	PuO <sub>2</sub>	7,10
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	587,15	AmO <sub>2</sub>	363,94
ZrO <sub>2</sub>	4870,98	CmO <sub>2</sub>	28,71
MoO <sub>3</sub>	5017,74		
TcO <sub>2</sub>	1091,11	<b>Eléments additionnels</b>	
RuO <sub>2</sub>	2846,43	Na <sub>2</sub> O	13499,56
Rh	488,30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8580,60
Pd	1245,40	NiO	1221,70
Ag <sub>2</sub> O	82,35	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1490,73
CdO	89,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	835,96
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80	ZrO <sub>2</sub>	1350,90
SnO <sub>2</sub>	64,99		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,57		
TeO <sub>2</sub>	591,99		
Cs <sub>2</sub> O	2804,76		
BaO	1750,69		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1417,92		
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2747,58		
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300,20		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4672,37		
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79,62		
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	923,30		
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,80		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,74		
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16		
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04		

**Tableau 1.** Composition des solutions de déchets obtenues après retraitement du combustible usé UOX1 (après 3 ans d'entreposage dans une piscine de désactivation et 1 an d'entreposage dans des cuves de stockage après retraitement par le procédé PUREX).

Les produits de fission sont principalement constitués d'alcalins (Cs, Rb), d'alcalino-terreux (Sr), de chalcogènes (Se, Te), de métaux nobles (ou platinoïdes : Ru, Pd, Rh), d'éléments de transition (Mo, Tc, Zr) et de lanthanides. Ces derniers constituent une des familles les plus abondantes, puisqu'ils représentent environ 20 % de la masse totale des oxydes présents dans les solutions de produits de fission. Il est également intéressant de noter que les teneurs des quatre premières terres rares de la série (La, Ce, Pr et Nd) représentent environ 90 % de la masse de l'ensemble des lanthanides.

Tous les éléments présents dans les produits de fission ne sont pas radioactifs. Le Tableau 2 présente la période<sup>4</sup> des actinides et produits de fission à vie moyenne et longue (c'est-à-dire de période supérieure ou égale à 30 ans), responsables de la radiotoxicité à moyen et long terme. Il apparaît que pour les solutions de déchets issues du retraitement du combustible usé UOX1, la principale contribution à la radiotoxicité à long terme est due aux actinides.

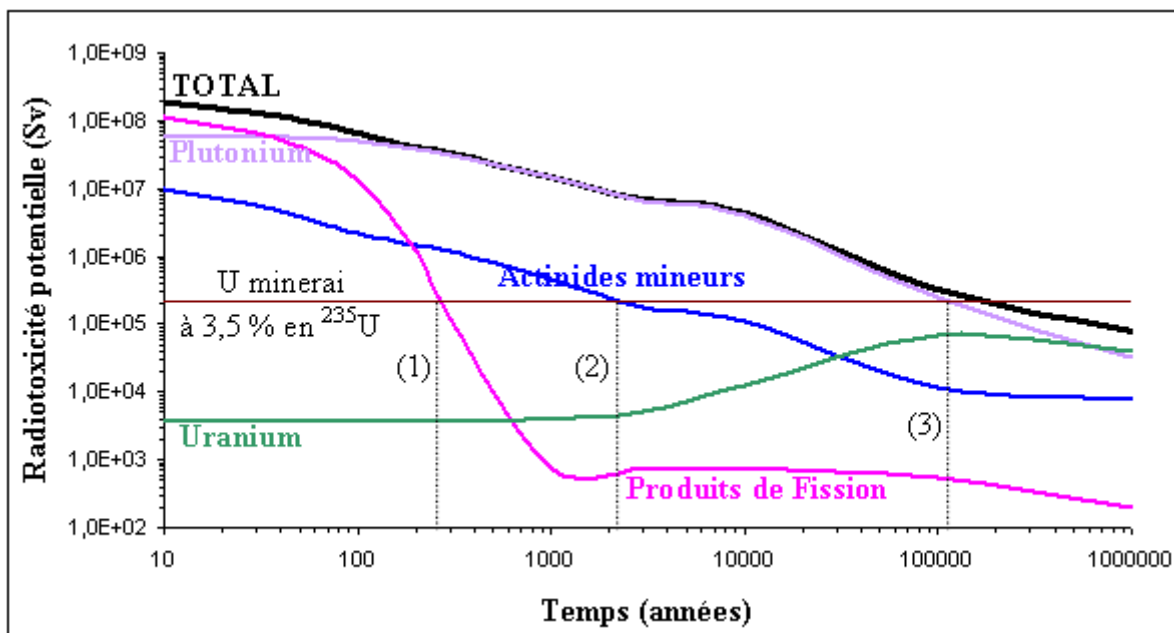
	Eléments	Période (année)
<b>Produits de fission</b>	<sup>90</sup> Sr	28
	<sup>137</sup> Cs	30
	<sup>79</sup> Se	70000
	<sup>93</sup> Zr	1,5 10 <sup>6</sup>
	<sup>99</sup> Tc	2,14 10 <sup>5</sup>
	<sup>107</sup> Pd	6,5 10 <sup>6</sup>
	<sup>126</sup> Sn	10 <sup>5</sup>
	<sup>129</sup> I	1,6 10 <sup>7</sup>
	<sup>135</sup> Cs	2 10 <sup>6</sup>
	<sup>151</sup> Sm	93
<b>Actinides</b>	<sup>235</sup> U	7,08 10 <sup>8</sup>
	<sup>236</sup> U	2,34 10 <sup>7</sup>
	<sup>238</sup> U	4,47 10 <sup>9</sup>
	<sup>238</sup> Pu	87,7
	<sup>239</sup> Pu	24120
	<sup>240</sup> Pu	6569
	<sup>241</sup> Pu	14,4
	<sup>242</sup> Pu	3,7 10 <sup>5</sup>
	<sup>237</sup> Np	2,14 10 <sup>6</sup>
	<sup>241</sup> Am	432
	<sup>243</sup> Am	7380
<sup>244</sup> Cm	18,1	
<sup>245</sup> Cm	8500	

**Tableau 2.** Période de décroissance radioactive des actinides et produits de fission à vie moyenne et longue, responsables de la radiotoxicité à moyen et long terme des déchets.

Ceci peut être confirmé par l'évolution de l'inventaire radiotoxique au cours du temps d'un combustible usé UOX1 non retraité (Figure 1). Sans retraitement du combustible usé, il faut attendre près de 200000 ans pour que l'ensemble du combustible usé retrouve la radiotoxicité du minerai d'uranium naturel extrait pour fabriquer ce combustible. Dans ce cas, la radiotoxicité du combustible est principalement induite par le plutonium. En revanche, lorsque le combustible est retraité (uranium et plutonium extraits), la radiotoxicité à long terme des solutions de produits de fission et actinides est alors très largement dominée par les actinides mineurs et leur descendants. Ainsi, pour un combustible UOX actuel, au-delà de 500

<sup>4</sup> La période de décroissance radioactive indique le temps nécessaire pour diminuer l'activité d'un élément d'un facteur 2.

ans, la contribution des actinides mineurs à la radioactivité représente plus de 93 % de la radioactivité totale et il faut attendre environ 2000 ans pour que l'ensemble des déchets ultimes retrouve une radiotoxicité inférieure ou égale à celle du minerai d'uranium naturel extrait pour fabriquer ce combustible.



**Figure 1.** Evolution de la radiotoxicité potentielle d'un combustible utilisé UOX1 (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en  $^{235}\text{U}$ ) exprimée en sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli). Les repères (1), (2) et (3) précisent le temps nécessaire pour que la radiotoxicité potentielle respectivement des produits de fission, des actinides mineurs et du plutonium devienne inférieure à celle du minerai d'uranium initial enrichi à 3,5 % en  $^{235}\text{U}$ .

Après extraction de l'uranium et du plutonium par le procédé PUREX et entreposage pendant un an dans des cuves de stockage, les solutions de déchets sont ensuite calcinées et vitrifiées (voir § 1.2.3.). En effet, pour assurer un confinement sur des échelles de temps géologiques compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue (Tableau 2) et faire en sorte que les radionucléides n'entrent pas en contact avec la biosphère, les déchets doivent être immobilisés dans des matrices solides et durables tels que les verres [6,7].

### 1.2.2. Le verre comme matériau de confinement

Parmi les différents matériaux de conditionnement, les matrices vitreuses tels que les verres aluminoborosilicatés présentent un certain nombre d'avantages pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue [5]. Le principal avantage des verres vient du fait que ce sont des matériaux amorphes qui possèdent donc un désordre structural leur conférant un certain nombre de propriétés remarquables :

- Les verres peuvent dissoudre la plupart des éléments, en quantités relativement importantes suivant les éléments, et ce sans perdre leurs propriétés intrinsèques. Ils peuvent donc confiner des radionucléides de natures chimiques très diverses. De plus, par leur souplesse structurale liée à l'absence d'ordre à grande distance, ils autorisent

des fluctuations relativement importantes des compositions des solutions de déchets à confiner.

- Les verres sont faciles à élaborer, par simple fusion-coulée d'un mélange de déchets avec de la fritte de verre<sup>5</sup> (voir § 1.2.3.).
- Les matériaux obtenus sont massifs, sans joints de grains, ce qui diminue d'autant la surface de contact avec d'éventuels milieux agressifs (arrivée d'eau dans le site de stockage).
- Les verres présentent une très bonne durabilité chimique (résistance à l'altération par l'eau). Ainsi, en condition de stockage géologique profond, ils constituent la première barrière au relâchement des radionucléides dans la biosphère.
- Enfin, les verres présentent une bonne tenue à l'auto-irradiation.

Cependant, les verres sont des solides hors équilibre. Ainsi, au cours du refroidissement de la fonte après la coulée en conteneur métallique (avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de 60°C/h au cœur des colis) des phases cristallines sont susceptibles de se former au sein de la matrice vitreuse [8]. Cette dévitrification – prévue par la thermodynamique – est considérée comme néfaste pour plusieurs raisons :

- Certaines phases cristallines sont hydrosolubles (comme la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  par exemple, voir § 4.1.2.) et donc totalement proscrites.
- La formation d'une phase cristalline s'accompagne le plus souvent d'un changement de composition du verre résiduel englobant les cristaux, avec appauvrissement en éléments constitutifs de la phase cristalline, ce qui peut affecter la durabilité chimique de la matrice [9-13].
- Le coefficient de dilatation des phases cristallines étant différent de celui du verre résiduel entourant les cristaux, des contraintes peuvent apparaître et induire des fissurations au sein du colis de verre [10].
- Enfin, à long terme, les phases cristallines formées et incorporant des éléments radioactifs tels que les actinides sont susceptibles de s'amorphiser et de gonfler sous l'effet de l'auto-irradiation  $\alpha$ , ce qui peut entraîner des fissurations au sein du colis de verre et donc augmenter la surface de contact avec l'eau au cours du stockage (voir chapitre 1 de la partie B de la thèse) [9,14-21].

Le choix d'une matrice vitreuse adaptée au confinement d'un type de déchet particulier résulte d'un compromis entre toutes les propriétés du verre (taux de cristallinité, température de transition vitreuse, comportement à long terme...) et sa faisabilité technologique (température de fusion, volatilité) [22]. Actuellement, en France, les verres

---

<sup>5</sup> La fritte de verre est un verre primaire borosilicaté (sous forme de lamelles) contenant les oxydes nécessaires à l'obtention d'un verre et absents de la composition des déchets tels que les oxydes formateurs  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

aluminoborosilicatés sont utilisés à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité à vie longue. La matrice de référence dédiée au confinement des solutions de déchets issues du retraitement du combustible usé UOX1 (33 GWj/t) (et UOX2 à 45 GWj/t) est le verre « R7T7 » (voir sa composition dans l'annexe 1) dont le nom provient des deux ateliers de vitrification de l'usine de retraitement de La Hague : R7 (mis en service en 1989) et T7 (mis en service en 1992). Il renferme une trentaine d'éléments et est composé d'une part par une fritte de verre aluminoborosilicatée<sup>6</sup> et d'autre part par l'ensemble des déchets.

Le verre R7T7 présente une très faible tendance à la cristallisation, aussi bien au cours du refroidissement de la fonte qu'au cours de traitements thermiques isothermes [8], ce qui lui confère sur le long terme de bonnes propriétés de stabilité thermique, de durabilité chimique et de résistance à l'auto-irradiation  $\alpha$  (pas de gonflement localisé au niveau de cristaux susceptibles d'accueillir des actinides). Actuellement, le taux de charge en déchets dans ce verre est compris entre 4,2 et 18,5 % massiques en PFA.

### 1.2.3. Les procédés de vitrification

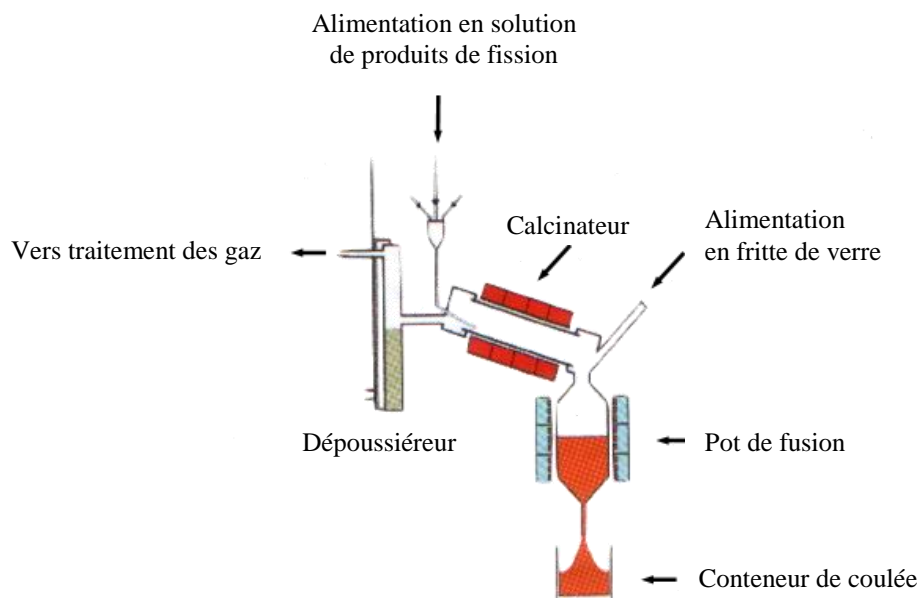
Le procédé continu de vitrification, actuellement mis en œuvre industriellement à La Hague (dans les ateliers R7 et T7), comporte deux étapes séparées (Figure 2). La première étape consiste à introduire, dans un calcinateur, les solutions de « fines de cisailage » et de produits de fission et actinides qui ont été préalablement mélangées. L'ensemble est alors chauffé et décomposé au sein du calcinateur métallique rotatif chauffé vers 500°C, ce qui permet de décomposer la majeure partie des composants présents sous forme de nitrates en oxydes et d'évaporer l'eau.

Le calcinat ainsi obtenu est introduit en continu dans un four de fusion en inconel chauffé par induction, alimenté par ailleurs par une fritte de verre qui permet d'apporter, entre autres, les éléments chimiques indispensables à la réalisation d'un verre (formateurs de réseau). Le four est chauffé à des températures comprises entre 1000 et 1150°C, ce qui permet de décomposer le reste des nitrates ayant subsistés et de réaliser la vitrification par réaction entre la fritte en fusion et le calcinat. Une vanne thermique située à la base four est ouverte toutes les huit heures pour faire couler la fonte dans un conteneur métallique sur lequel, après remplissage, un couvercle est posé et soudé.

---

<sup>6</sup> La fritte de verre contient du silicium, de l'aluminium et du bore qui vont servir à former le verre (formateurs de réseau). Le bore est également introduit en tant qu'agent fluidifiant, car il permet d'abaisser le point de fusion du verre et de diminuer la viscosité lors de la fusion. Elle contient également des alcalins et alcalino-terreux ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ ), éléments modificateurs de réseau et servant également d'agents fluidifiants. De plus,  $\text{CaO}$  améliore la durabilité chimique du verre. Enfin, la fritte de verre contient du zinc pour augmenter la durabilité chimique du verre et aider à l'incorporation de certains éléments peu solubles comme le molybdène.





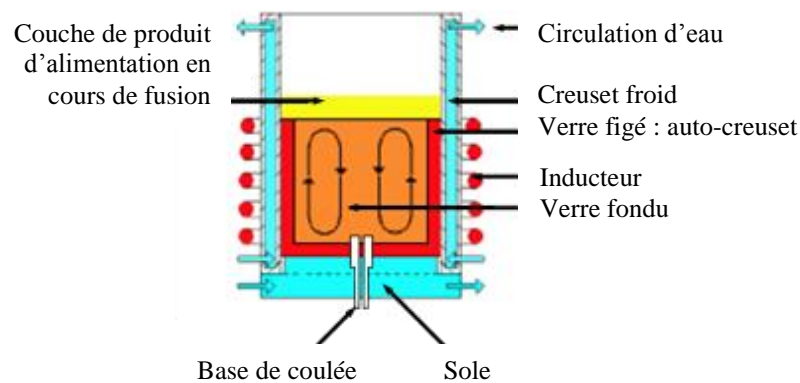
**Figure 2.** Schéma du procédé continu de vitrification en deux étapes (avec la mise en œuvre d'un pot métallique de fusion en inconel chauffé par induction).

Ce procédé de vitrification comporte certaines limitations :

- La durée de vie des pots métalliques de fusion est limitée.
- Le débit de production des pots métalliques est actuellement de l'ordre de 25 kg/h pour le verre R7T7, ce qui implique la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle (l'usine de La Hague en possède six).
- Enfin, ce procédé implique que la température d'élaboration soit inférieure 1150°C, ce qui limite les compositions de verres pouvant être utilisées.

Ainsi et dans le but de dépasser ces limitations, une nouvelle technologie de « fusion en creuset froid » a été développée France. Elle met en œuvre un four dans lequel le mélange fritte+calcinat est chauffé par induction directe à haute fréquence et dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau qui permet de former une couche de verre solide (auto-creuset) à l'interface fonte/paroi (Figure 3). Cette couche de verre protège les parois du four contre la corrosion de la fonte et permet ainsi d'augmenter la durée de vie du four par rapport au procédé de vitrification vu précédemment (Figure 2). Grâce à la technologie du creuset froid, les températures de fusion peuvent désormais atteindre près de 2000°C, ce qui autorise l'élaboration de verres plus réfractaires et plus durables et permet de repousser les limites de solubilité de certains éléments (peu soluble à basse température)<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Un premier creuset froid a été implanté sur une des six chaînes de vitrification de La Hague en août 2009.

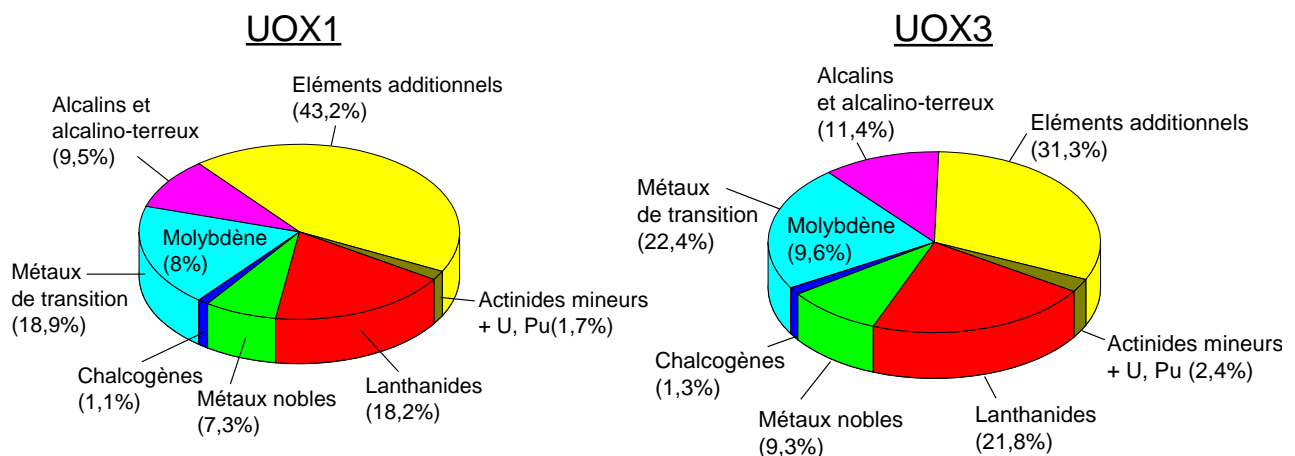


**Figure 3.** Schéma de principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.

### 1.3. Tendances actuelles d'évolution du combustible dans les REP et des matrices vitreuses de confinement

#### 1.3.1. Nouveaux combustibles à haut taux de combustion et nouvelles solutions de déchets

Dans un souci de diminution des fréquences de chargement en réacteur et de retraitement, de nouveaux combustibles à haut taux de combustion ont été utilisés en France dans les REP, passant d'un taux de combustion de 33 GWj/t (UOX1) pour atteindre à ce jour 45 GWj/t (UOX2). A l'avenir, la possibilité d'augmenter encore le taux de combustion jusqu'à 60 GWj/t est envisagée, et ce par l'augmentation de l'enrichissement en  $^{235}\text{U}$  (4,9 %) du combustible (UOX3). Par conséquent, les solutions de déchets après retraitement de ce nouveau combustible seraient plus concentrées en produits de fission et actinides mineurs (Figure 4) [23,24].



**Figure 4.** Abondance relative (% massique) des différentes familles d'éléments présentes au sein des solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés UOX1 et UOX3. Les éléments additionnels proviennent du rinçage des installations, de la dégradation des solvants et de la corrosion des appareillages.

Dans le cas de la France, des études ont montré que l'utilisation du verre R7T7 est difficile au delà de 18,5 % massiques en PFA (avec l'utilisation de pots de fusion), sous peine d'entraîner

des modifications dommageables de certaines de ses propriétés. Les grandeurs limitantes d'incorporation sont principalement le taux de platinoïdes (modification des propriétés rhéologiques de la fonte, cristallisation favorisée), la teneur en oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  (tendance à la séparation de phase et à la cristallisation de molybdates) et la teneur en terres rares (cristallisation de phases riches en terres rares favorisée). Le verre R7T7 n'est donc pas forcément très adapté pour le confinement des solutions plus concentrées en déchets.

### 1.3.2. Nécessité de mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse : du verre R7T7 au verre HTC

Afin d'immobiliser durablement les solutions de déchets UOX3 évoquées dans le paragraphe précédent sans augmenter notablement le nombre de colis de verre produits par tonne de combustibles usés traités, des études ont été entreprises depuis plusieurs années au CEA, dans l'optique de mettre au point une nouvelle matrice vitreuse de confinement (verre HTC) devant répondre à un cahier des charges bien précis. Les principaux critères de sélection d'une telle matrice sont :

- Une bonne capacité d'accueil par dissolution dans sa structure des éléments à confiner, tout en gardant une bonne homogénéité.
- Une excellente durabilité chimique.
- Une tenue élevée à l'auto-irradiation.
- Une bonne stabilité thermique (faible tendance à la cristallisation).
- Une température de transition vitreuse élevée ( $T_g$ ), supérieure à celle du verre R7T7 ( $T_g(\text{verre R7T7}) = 515^\circ\text{C}$  [29]). En effet, le taux de déchets incorporés dans cette nouvelle matrice vitreuse étant plus important, la chaleur libérée au sein du verre par les radionucléides sera plus importante ainsi que la température au cœur des colis ( $T_c(\text{verre HTC}) > T_c(\text{verre R7T7})$ ). Or, cette dernière ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse, afin qu'au cours de l'entreposage et du stockage, tout risque de cristallisation soit évité. Cela implique donc que  $T_g(\text{verre HTC}) > T_g(\text{verre R7T7})$ .
- Une température d'élaboration n'excédant pas  $1300^\circ\text{C}$  (liée à la nature des conteneurs de coulée et au risque de volatilisation de certains éléments tels que  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$ )<sup>8</sup>.

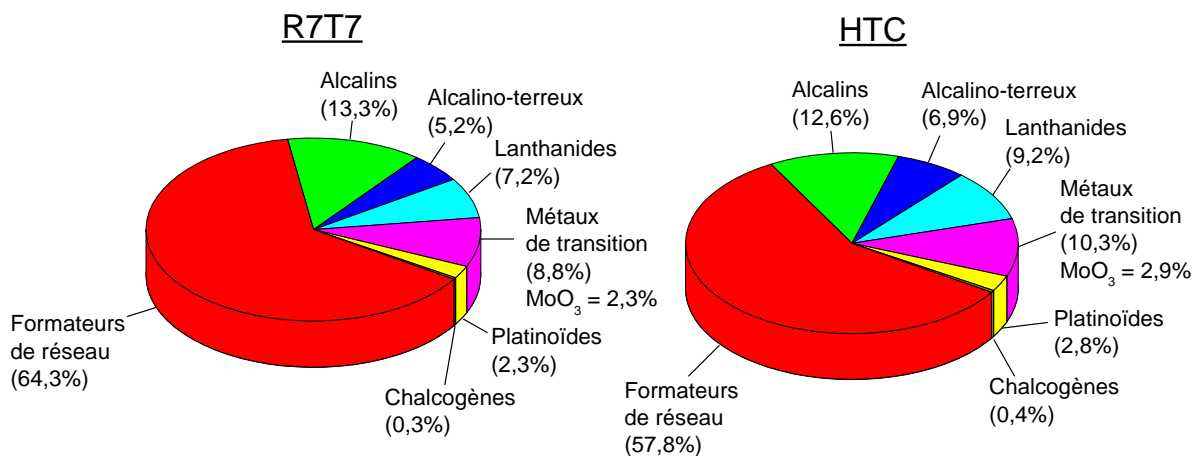
Ainsi, de nouvelles compositions verrières aluminoborosilicatées dites à Haut Taux de Charge (HTC) sont en cours d'étude au CEA pour confiner les solutions de déchets qui seraient issues du retraitement du combustible usé à haut taux de combustion<sup>9</sup> (UOX3) [1,29-38]. La

---

<sup>8</sup> Notons toutefois que la température d'élaboration des verres HTC est supérieure à celle du verre R7T7 ( $1300^\circ\text{C}$  contre  $1150^\circ\text{C}$ ), grâce à l'utilisation de la nouvelle technologie de fusion en creuset froid (voir § 1.2.3.)

<sup>9</sup> Le nouveau verre HTC retenu pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement du combustible usé UOX3 pourrait également être envisagé pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés UOX1 et UOX2, en augmentant la quantité de déchets incorporés par rapport au verre R7T7.

Figure 5 présente une comparaison des compositions massiques du verre R7T7 (voir sa composition en annexe 1) et d'un verre HTC en cours d'étude (Tableau 4, § 5.).



**Figure 5.** Comparaison des compositions massiques des verres R7T7 (à 18,5% massiques en PFA) et HTC (à 22,5% massiques en PFA).

Les principales différences entre ces deux compositions aluminoborosilicatées proviennent de la concentration en oxyde de bore, qui a été nettement diminuée dans le verre HTC, tandis que la concentration en oxyde de calcium a été augmentée afin d'améliorer leur durabilité chimique. Ce verre HTC contient également moins d'oxyde de lithium et pas d'oxyde de zinc mais contient plus d'oxyde de fer (toujours par rapport au verre R7T7). Ces changements de composition (apportés par la fritte de verre) permettent ainsi au verre HTC d'incorporer une quantité de PFA plus importante que le verre R7T7 dans un verre homogène (22,5 contre 18,5 % massiques respectivement). En particulier, il incorpore plus de molybdène, plus de terres rares et plus de platinoïdes (Figure 2).

Cependant, dans le contexte de formulation et d'optimisation de cette nouvelle matrice vitreuse, l'incorporation de ces éléments (molybdène, terres rares, platinoïdes) peut présenter certaines difficultés à cause de leur faible limite de solubilité dans les verres borosilicatés. En effet, l'oxyde de molybdène peut induire des phénomènes de séparation de phase liquide-liquide au cours du refroidissement de la fonte, suivis d'une cristallisation de phases riches en molybdène tel que  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Cette dernière étant hydrosoluble et susceptible d'accueillir une fraction du césium radioactif, elle est rédhibitoire pour l'application nucléaire [35-48]. Quant aux terres rares, elles peuvent induire la cristallisation de phases riches en terres rares (TR) de type  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et de structure apatite au cours du refroidissement de la fonte [29,49-52]. Enfin, les platinoïdes sont connus pour jouer le rôle d'agent nucléant et favoriser la cristallisation d'autres phases cristallines tels que les molybdates alcalino-terreux ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ...), les chromites ( $(\text{Fe,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) ou encore des silicophosphates riches en P, Si, Ca et TR [8,53,54]. L'optimisation de cette nouvelle matrice vitreuse HTC a donc été principalement basée (jusqu'à présent) sur l'étude des relations entre sa composition, sa structure et sa tendance à cristalliser lors du refroidissement de la fonte.

## 2. Etat de l'art sur les verres de confinement à Haut Taux de Charge

En 2001, des travaux de recherche ont commencé au CEA Marcoule et à Chimie-ParisTech (au LCMCP) sur une nouvelle matrice vitreuse HTC aluminoborosilicatée. Cette matrice de confinement capable de confiner l'ensemble des déchets de haute activité produits par l'utilisation d'un combustible UOX3, a été étudiée dans le cadre de trois thèses réalisées par Bardez, Quintas et Magnin [29,32,36]. Le premier verre HTC proposé, pouvant incorporer une valeur nominale de produits de fission et actinides mineurs de 17,2 % massiques, a été optimisé dans le cadre de la thèse de Bardez [29], en se basant principalement sur son comportement en cristallisation. En effet, une première composition de verre a été formulée, satisfaisant la majorité des critères imposés à un verre HTC à savoir un verre élaborable à 1300°C, fluide et homogène, capable d'accueillir l'ensemble du spectre des déchets après coulée et trempe à température ambiante. Cependant, cette première composition de verre avait une trop forte tendance à cristalliser sous forme d'apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , aussi bien par refroidissement lent de la fonte que par traitement thermique isotherme de nucléation et croissance du verre. En étudiant différents paramètres tels que la concentration en terre rare dans la fritte de verre, le caractère peralcalin ou peralumineux, le rapport Si/Al ou encore le rapport Si/B, une première composition du verre HTC, répondant à l'ensemble du cahier des charges, a pu être proposée [29]. Quintas a ensuite poursuivi ce travail en s'intéressant à l'influence du rapport  $\text{CaO}/[\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}]$ , de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux ou encore de la nature de la terre rare sur la structure et la tendance à la cristallisation de ce verre HTC [32]. Ses travaux ont notamment permis de conforter le choix de la première composition optimisée par Bardez. Ainsi, grâce à ces études, le taux d'incorporation en PFA a pu être augmenté jusqu'à une valeur nominale de 22,5 % massiques.

De plus, des études plus récentes ont été menées par Magnin [36] sur la structure et la tendance à la cristallisation sous forme de phases riches en molybdène ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) d'une composition simplifiée de verre à 5 oxydes ( $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MoO}_3$ ). Magnin a déterminé le taux limite d'incorporation du molybdène dans ce verre et l'impact de la variation de la composition en oxyde de calcium et en oxyde de bore sur la cristallisation des molybdates. Il est ainsi apparu que le molybdate de calcium  $\text{CaMoO}_4$  se formait préférentiellement par rapport au molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  lorsque la quantité de bore ou de calcium était importante, ce qui avait déjà été observé en partie dans des verres simplifiés de type UMo [35,48].

### **3. Le molybdène, les terres rares et les platinoïdes dans les verres aluminoborosilicatés**

Comme nous l'avons vu précédemment, le molybdène, les terres rares et les platinoïdes présentent une faible limite de solubilité dans les verres borosilicatés. Ces différents éléments risquent donc d'induire (ou d'accentuer dans le cas des platinoïdes) des phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation. Afin de mieux comprendre comment ces phénomènes peuvent se produire, nous nous proposons d'expliquer plus en détails dans cette partie la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté ainsi que l'environnement du molybdène et des terres rares au sein de cette structure. L'effet des platinoïdes sur la structure des verres nucléaires sera également abordé.

#### ***3.1. Structure des verres aluminoborosilicatés***

Les verres sont des solides généralement homogènes qui, à la différence des solides cristallisés, ne présentent pas d'ordre à grande distance au niveau de l'arrangement atomique ( $\geq 10 \text{ \AA}$ ). Cependant, les différents cations présents dans leur composition sont localisés dans des sites de structure locale assez bien définie, et ceci d'autant plus que ces cations sont petits et fortement chargés. Ainsi, dans le cas des verres aluminoborosilicatés, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  et les triangles  $\text{BO}_3$  constituent l'ossature du réseau vitreux dans lequel sont solubilisés, à l'échelle atomique, les différents cations alcalins et alcalino-terreux et les cations présents dans les déchets nucléaires. A la différence des matériaux cristallisés, la souplesse structurale des verres fait qu'ils constituent d'excellents solvants pour la quasi totalité des éléments présents dans les déchets et qu'ils sont extrêmement tolérants aux variations de compositions des solutions de déchets pouvant survenir au cours du temps. Ceci peut s'expliquer par l'absence d'arrangement périodique au sein de la structure des verres, ce qui va permettre à chaque type de cation de réussir à satisfaire ses propres exigences cristallographiques. La présence de cations alcalins et alcalino-terreux dans la composition des verres joue ici un rôle très important. En effet, en apportant des atomes d'oxygène non-pontants (NBOs), les oxydes alcalins et alcalino-terreux vont permettre à la plupart des autres cations présents dans les déchets de former leur sphère de coordinance et vont ainsi éviter (ou limiter) la séparation de ces autres éléments du réseau vitreux sous forme de cristaux par exemple.

#### ***3.2. Le molybdène dans les verres***

##### ***3.2.1. Le molybdène dans les verres silicatés et borosilicatés***

Dans les verres silicatés et borosilicatés, le molybdène peut exister sous différents états d'oxydation :  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{3+}$ . Cependant, lorsque les verres sont élaborés sous atmosphère neutre ou oxydante (comme c'est le cas pour les verres nucléaires) le molybdène

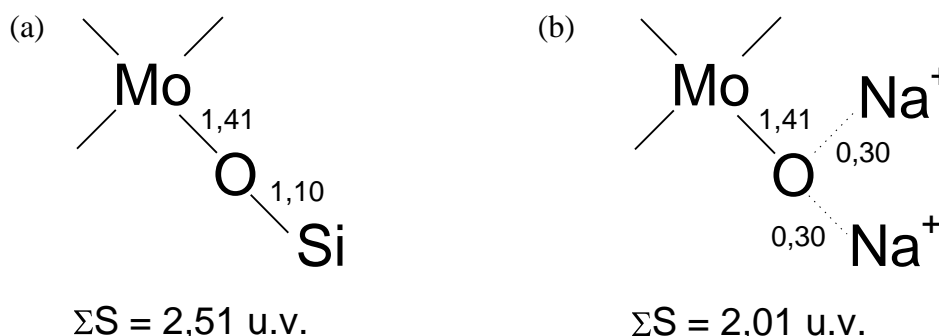
se trouve essentiellement sous forme  $\text{Mo}^{6+}$ , qui est son état d'oxydation le plus stable [36,48,55-57].

La force de champ des cations molybdène ( $\text{Mo}^{6+}$ ) définie par  $F = Z/r^2$  (où  $Z$  est la charge du cation et  $r$  la distance moyenne cation-oxygène)<sup>10</sup>, est élevée, de l'ordre de  $1,92 \text{ \AA}^{-2}$  et la distance  $\text{Mo}^{6+}\text{-O}$  ( $r$ ) varie peu dans les verres silicatés et borosilicatés.

Selon des résultats XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) au seuil K du molybdène, obtenus pour des verres silicatés contenant des cations  $\text{Mo}^{6+}$ , le molybdène est présent sous la forme d'entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  [23,35,59-63].

De plus, en utilisant la distance moyenne  $d(\text{Mo-O})$  obtenue par EXAFS et en considérant l'équation du modèle de valence de liaison – longueur de liaison<sup>11</sup>, Calas *et al.* [62] et Farges *et al.* [61] ont montré que ces entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  ne peuvent pas être directement connectées au réseau silicaté.

En effet, l'existence de liens  $\text{Mo-O-Si}$  entre les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  impliquerait pour valence totale de l'oxygène  $\sum S = S_{\text{MoO}} + S_{\text{SiO}} \sim 2,51$  u.v. (Figure 6a). La valeur obtenue est donc supérieure à 2 u.v. ce qui n'est pas possible d'après la règle de Pauling concernant la stabilité structurale locale<sup>12</sup>.



**Figure 6.** Représentation schématique de la connectivité entre les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  et (a) un atome de silicium appartenant au réseau silicaté (tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ), à travers un NBO ; (b) deux ions sodium, sans lien direct avec les atomes d'oxygène du réseau silicaté [23]. Les valeurs indiquées près des liaisons correspondent aux valences de liaison calculées selon l'équation du modèle empirique de valence de liaison – longueur de liaison (voir la note de bas de page n°13) avec  $R_0(\text{Mo}^{6+}) = 1,907 \text{ \AA}$ ,  $R_0(\text{Si}^{4+}) = 1,624 \text{ \AA}$ ,  $R_0(\text{Na}^+) = 1,80 \text{ \AA}$  [65] et  $R_{\text{MoO}} = 1,78 \text{ \AA}$  [62],  $R_{\text{SiO}} = 1,59 \text{ \AA}$  (NBO) [63],  $R_{\text{NaO}} = 2,25 \text{ \AA}$ . [66].

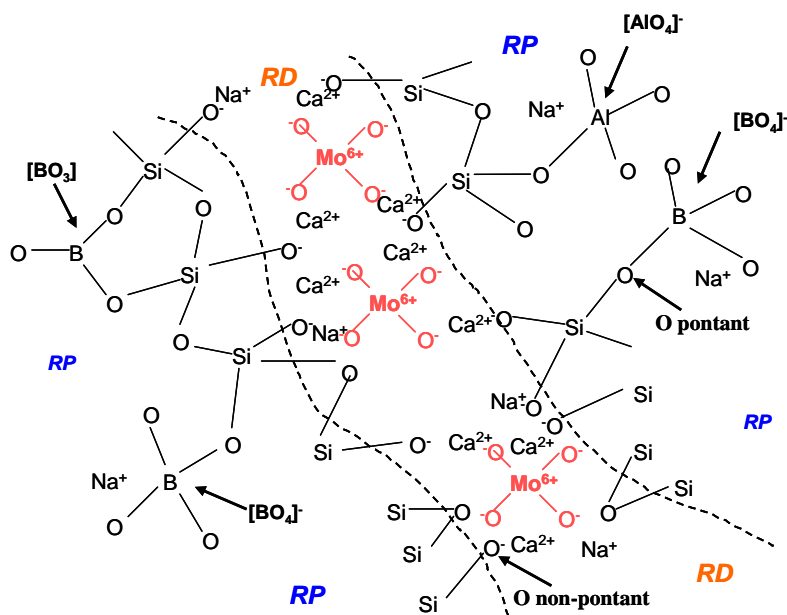
<sup>10</sup> La notion de force de champ permet d'estimer le pouvoir polarisant d'un cation, c'est-à-dire son aptitude à déformer un nuage électronique (celui de l'oxygène pour ce qui concerne les verres d'oxydes). Cette notion est importante car elle permet d'établir une classification des différents cations. Par exemple, le critère de Dietzel [58] indique que les ions modificateurs sont caractérisés par une force de champ faible ( $< 0,35 \text{ \AA}^{-2}$ ) tandis que les ions formateurs de réseau présentent une force de champ élevée (située entre  $1,4$  et  $2 \text{ \AA}^{-2}$ ).

<sup>11</sup> Selon le modèle empirique de valence de liaison – longueur de liaison développé par Brown et Shannon [64], la valence de liaison  $S_{MO}$  et la longueur de liaison  $R_{MO}$  (en  $\text{ \AA}$ ) entre un cation  $\text{M}^{n+}$  et un anion oxygène  $\text{O}^{2-}$  sont reliées par l'expression :  $S_{MO} = \exp[(R_0 - R_{MO})/b]$  où  $R_0$  est le paramètre de la valence de liaison du cation  $\text{M}^{n+}$  et  $b$  est une constante ( $b = 0,37 \text{ \AA}$ ).  $S_{MO}$  est donné en unité de valence (v.u.). Pour la plupart des cations, les valeurs de  $R_0$  sont répertoriées dans la littérature et varient en fonction de la charge  $Z$  du cation.

<sup>12</sup> D'après cette règle de Pauling, les anions oxygène et les cations (M) dans les verres d'oxyde donneraient respectivement :  $\sum S_{\text{OM}} = 2$  u.v. ( $\pm 0,1$ ) et  $\sum S_{\text{MO}} = Z$  u.v. ( $\pm 0,1$ ) avec  $Z$  la charge du cation.

Par conséquent, les seuls cations compensateurs de charge qui peuvent se trouver à proximité des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  pour stabiliser leur excès de charge négative sont les ions alcalins et alcalino-terreux (mais pas de silicium ou autres formateurs de réseau) (Figure 6b). Les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont donc localisés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux et sont entourés de cations alcalins et alcalino-terreux.

La Figure 7 présente un schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté, montrant la localisation du molybdène dans les zones dépolymérisées du réseau vitreux. Ainsi, la présence de fortes teneurs, à la fois en molybdène et en alcalins et alcalinoterreux, dans les mêmes régions de la structure du verre, ajoutée au fait que les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont également présentes dans les phases cristallines  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$  (voir § 4.1.1.2. et 4.1.2.) peut expliquer la faible solubilité du molybdène dans les verres (forte tendance à se séparer du réseau vitreux au sein de la fonte et du liquide surfondu) ainsi que sa tendance à cristalliser sous forme de molybdates [35]. Ceci est confirmé par les résultats obtenus récemment par Angeli *et al.* [68], qui comparent les spectres RMN  $^{17}\text{O}$  d'un verre  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  et d'une céramique  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  enrichis en  $^{17}\text{O}$ . En effet, ils ont observé dans le verre une contribution attribuée à un  $^{17}\text{O}$  entre les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  et les cations  $\text{Na}^+$  dont la valeur de déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  est très voisine de celle obtenue pour  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . D'après ces auteurs, cela signifie que l'environnement du molybdène dans le verre et dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sont très similaires.



**Figure 7.** Schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène, d'après les résultats reportés dans la littérature [23,35,62] et selon le modèle du réseau aléatoire modifié des verres silicatés [67]. Sur cette figure sont montrés : les entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$ , non reliées directement au réseau aluminoborosilicaté et localisées dans les régions dépolymérisées de la structure du verre, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , les unités tétraédriques  $\text{BO}_4$  dont la charge peut être compensée par  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  (préférentiellement par les cations  $\text{Na}^+$ ), les triangles  $\text{BO}_3$  et enfin les unités tétraédriques  $\text{AlO}_4$  dont la charge est préférentiellement compensée par les cations  $\text{Na}^+$ . Des exemples d'atomes d'oxygène pontants et non-pontants sont également présentés. RD : région dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants), RP : région polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants). Les lignes en pointillé séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées.



### 3.2.2. Le molybdène dans les verres de molybdate

Dans les verres de molybdate, qui sont des verres non traditionnels dans lesquels l'oxyde de molybdène est un oxyde majoritaire, l'environnement du molybdène est très différent de celui observé dans les verres silicatés ou borosilicatés. En effet, dans ce cas, le molybdène devient formateur de réseau, c'est-à-dire qu'il contribue à former l'ossature de la structure du réseau vitreux. Cependant, à la différence de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  par exemple, l'oxyde de molybdène est un oxyde formateur conditionnel à savoir qu'il a besoin de la présence d'autres éléments pour réussir à former un verre. Par exemple, des verres de molybdate ont été obtenus en introduisant un autre oxyde formateur de réseau, tel que  $\text{P}_2\text{O}_5$  [69]. Ces verres de type  $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  ont été synthétisés pour la première fois en 1955 par Shulz *et al.* [70] puis par Baynton *et al.* [71]. La concentration en oxyde de molybdène peut atteindre dans ce cas jusqu'à 80 % molaires (donc une concentration beaucoup plus élevée que dans les verres silicatés).

Par la suite, d'autres verres de molybdate ont été synthétisés en remplaçant le phosphore par un autre élément formateur de réseau comme le tellure ou le bore, et/ou en introduisant d'autres éléments dans la structure du réseau vitreux comme des oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), des métaux de transition ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\dots$ ) ou encore des terres rares [69,72-77]<sup>13</sup>. La structure de ces verres a été étudiée par différentes techniques telles que les spectroscopies infrarouge, Raman, RPE ou RMN. Il a ainsi été établi que les verres de molybdate sont constitués principalement d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  reliés entre eux par les sommets, et que l'introduction d'autres éléments comme des modificateurs de réseau a pour conséquence la rupture de liaisons Mo-O-Mo, créant ainsi des nouvelles unités structurales comme des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  ou encore des dimères  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  [69]. En ce qui concerne l'ajout de terres rares (TR) dans des verres de type  $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$  (avec 90 % molaires en  $\text{MoO}_3$ ), certains auteurs comme Aleksandrov *et al.* ont montré que des transformations d'entités  $\text{MoO}_6$  en entités  $\text{MoO}_4$  avaient lieu, avec la création de liaisons de type Mo-O-Nd [78-80]. Dans l'ensemble des résultats reportés dans la littérature sur les verres de molybdates, les auteurs affirment que la formation de ces tétraèdres  $\text{MoO}_4$ , au détriment des octaèdres  $\text{MoO}_6$ , aurait tendance à détériorer la tendance du verre à se former [69].

Dans le cas des verres nucléaires aluminoborosilicatés, ce type de structure avec des octaèdres  $\text{MoO}_6$  servant d'ossature au réseau vitreux n'est pas du tout observé (présence uniquement de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  [23,35,59-63]). Cependant, il nous a semblé intéressant de noter, pour la suite de notre étude (portant sur des verres HTC simplifiés contenant des teneurs élevées à la fois en  $\text{MoO}_3$  et en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ), que ce type de verre riche en  $\text{MoO}_3$  existe, et en particulier des verres  $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$  où des liaisons Mo-O-Nd sont possibles.

<sup>13</sup> A notre connaissance, aucun verre de molybdate n'a été synthétisé en rajoutant du silicium.

### 3.3. Les terres rares dans les verres

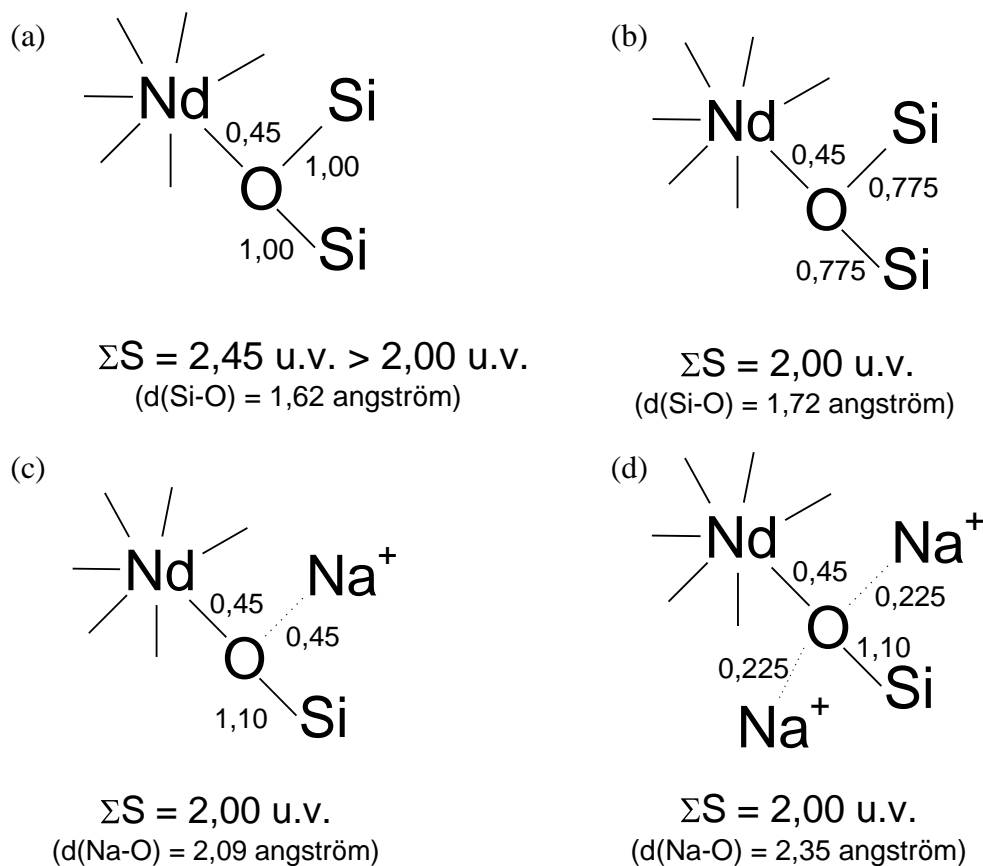
Les terres rares sont très peu solubles dans le verre de silice et ont tendance à former des clusters<sup>14</sup> [23]. En effet, en considérant que la terre rare se comporte comme un modificateur de réseau, l'ajout d'une mole de  $TR_2O_3$  va générer 6 moles de NBOs, conduisant ainsi à seulement trois moles de NBOs disponibles par mole de cations  $TR^{3+}$ . Cela n'est pas suffisant pour permettre une solubilisation homogène de ces ions dans le verre de silice. En effet, d'après plusieurs études de dynamique moléculaire sur des verres silicatés renfermant des ions  $TR^{3+}$  [83-85], ceux-ci s'entoureraient préférentiellement de NBOs (6 à 8 atomes d'oxygène participeraient à la première sphère de coordinance des cations  $TR^{3+}$  selon des résultats EXAFS [86]). La faible concentration de NBOs disponibles par ion  $TR^{3+}$  dans  $SiO_2$  peut donc expliquer la faible solubilité des terres rares dans la silice amorphe et leur tendance à former des clusters pour mettre en commun des NBOs.

Dans les verres silicatés et borosilicatés, la présence de cations modificateurs de réseau (à force de champ faible) tels que les alcalins et alcalino-terreux, qui génèrent des NBOs, facilite l'incorporation des terres rares dans la structure du réseau vitreux. En effet, les cations  $TR^{3+}$ , qui ont une force de champ élevée, vont réussir à satisfaire leur environnement local, grâce aux NBOs apportés par les oxydes alcalins ou alcalino-terreux, qui vont pouvoir participer à leur première sphère de coordination.

Afin de proposer un environnement local plausible pour les cations  $Nd^{3+}$  dans des verres de silicate de sodium, Caurant *et al.* ont envisagé différents arrangements autour du néodyme qu'ils ont examinés en fonction de résultats EXAFS au seuil  $L_{III}$  du néodyme, des comparaisons entre valence et longueur de liaison et des règles de stabilité de Pauling (voir § 3.2.1.) [23]. La Figure 8 présente les différents environnements qu'ils ont considérés.

D'après la longueur de la liaison Nd-O déterminée par EXAFS et en considérant l'équation du modèle empirique de valence de liaison – longueur de liaison (voir note de bas de page n°13), la valence de la liaison Nd-O est  $S_{NdO} = 0,45$  u.v. (Figure 8). Les Figures 8a et 8b démontrent ainsi que le néodyme ne peut pas être entouré d'atomes d'oxygène pontants (BOs) entre deux atomes de silicium dans sa première sphère de coordination. En effet, dans la Figure 8a, si on considère que la distance Si-O entre un atome de silicium et un BO est identique dans le verre de silice et dans un verre de silicate de sodium ( $\sim 1,62$  Å), la valence totale de liaison autour de l'atome d'oxygène serait de 2,45 u.v. ( $\sum S$ , Figure 8a) ce qui est impossible d'après la règle de stabilité de Pauling. Pour satisfaire cette règle, il faudrait que la distance Si-O soit de 1,72 Å ce qui correspond à une valeur de distance Si-O supérieure à la distance la plus grande jamais mesurée dans des structures de type aluminosilicate de sodium ( $d(Si-O)_{max} = 1,70$  Å) [23,66]. Une telle distance Si-O ne peut donc pas exister dans la structure du verre, ce qui rend la configuration présentée dans la Figure 8b impossible également.

<sup>14</sup> Ces clusters ont pu être observés par EXAFS ou par RPE dès 700 ppm de  $TR_2O_3$  (en masse) introduits dans de la silice (dans ces études,  $TR = Nd$ ) [23, 81,82].



**Figure 8.** Représentation schématique de la connectivité entre les polyèdres  $\text{NdO}_7$  et : (a) deux atomes de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un atome d'oxygène pontant (BO), (b) deux atomes de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un BO et avec une distance Si-O satisfaisant les règles de stabilité de Pauling, (c) un ion sodium et un atome de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un NBO, (d) deux ions sodium et un atome de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un NBO [23]. Les valeurs indiquées à côté des liaisons correspondent aux valences de liaison calculées selon l'équation du modèle empirique de valence – longueur de liaison (voir la note de bas de page n°13) avec  $R_0(\text{Nd}^{3+}) = 2,117 \text{ \AA}$ ,  $R_0(\text{Si}^{4+}) = 1,624 \text{ \AA}$ , et  $R_0(\text{Na}^+) = 1,80 \text{ \AA}$ .

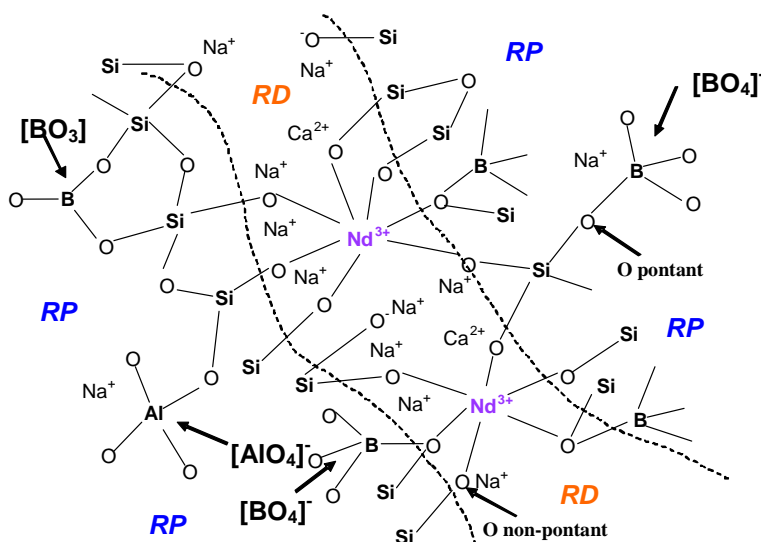
Par conséquent, les atomes d'oxygène situés dans la première sphère de coordination du néodyme sont impérativement des atomes d'oxygène non-pontants (à savoir qu'ils sont liés à un seul atome de silicium) [23]. Dans ces conditions, si on considère que la valence de la liaison Si-O est  $S_{\text{SiO}} = 1,10 \text{ u.v.}$  (d'après l'équation du modèle de valence de liaison – longueur de liaison) lorsque l'atome d'oxygène est non-pontant, la valence totale de liaison autour de l'oxygène serait  $\Sigma S = S_{\text{NdO}} + S_{\text{SiO}} \sim 1,55 \text{ u.v.}$  ce qui est trop faible pour satisfaire la règle de Pauling ( $\Sigma S = 2 \text{ u.v.}$ ). Cela signifie donc que des cations  $\text{Na}^+$  aident à satisfaire cette règle.

Dans la Figure 8c, Caurant *et al.* envisagent qu'un seul cation  $\text{Na}^+$  soit dans le voisinage du NBO situé en première sphère de coordination du néodyme [23]. Dans ce cas, pour que la règle de Pauling soit satisfaite, il faut que la distance Na-O soit de  $2,09 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à une valeur nettement inférieure à la valeur de distance Na-O minimale reportée dans la littérature ( $d(\text{Na-O})_{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ) [66]. Cette configuration n'est donc pas envisageable (Figure 8c) ce qui signifie que plus d'un cation  $\text{Na}^+$  est nécessaire autour du NBO pour satisfaire la règle de Pauling (Figure 8d). Avec deux cations  $\text{Na}^+$  stabilisant localement la structure, la

distance Na-O serait de 2,35 Å ce qui est tout à fait possible d'après les différentes valeurs reportées dans la littérature, qui sont comprises entre 2,2 et 3,4 Å [51]. Notons également que cette valeur est en accord avec des simulations réalisées par dynamique moléculaire dans des verres SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (où d(Na-O) = 2,35-2,48 Å) [87].

De plus, Quintas *et al.* [32,88] ont montré que l'excès de charge négative autour des NBOs présents dans la première sphère de coordination du néodyme n'était pas préférentiellement compensé par des ions Na<sup>+</sup> dans des verres contenant à la fois des ions Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>. En effet, ces auteurs ont mis en évidence le fait que la substitution du sodium par le calcium dans la composition d'un verre aluminoborosilicaté riche en néodyme (verre HTC simplifié) engendre l'augmentation de la proportion d'ions Ca<sup>2+</sup> dans l'environnement du néodyme (d'après des résultats EXAFS et absorption optique). Un NBO présent autour du néodyme peut donc être compensé par deux ions Na<sup>+</sup>, un ion Na<sup>+</sup> et un ion Ca<sup>2+</sup> voire même deux ions Ca<sup>2+</sup> (ce qui est possible d'après les considérations de valence de liaison – longueur de liaison). Enfin, Quintas a montré que le néodyme était relié aux tétraèdres SiO<sub>4</sub> par les sommets (et non pas par les arrêtes) [32].

Ainsi, toutes ces considérations structurales associées aux résultats EXAFS suggèrent fortement le fait que les cations Nd<sup>3+</sup> sont localisés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux, riches en NBOs et en cations modificateurs de réseau à faible force de champ (tels que les alcalins et alcalino-terreux). La Figure 9 présente un schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté, montrant la localisation du néodyme dans les zones dépolymérisées du réseau vitreux.



**Figure 9.** Schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du néodyme, d'après les résultats reportés dans la littérature [32,88] et selon le modèle du réseau aléatoire modifié des verres silicatés [67]. Sur cette figure sont montrés : les cations Nd<sup>3+</sup> entourés de 6 à 8 atomes d'oxygène non-pontants et localisés dans les régions silicatées dépolymérisées du réseau vitreux, les tétraèdres SiO<sub>4</sub>, les unités tétraédriques BO<sub>4</sub> dont la charge peut être compensée par Na<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup> (préférentiellement par les cations Na<sup>+</sup>), les triangles BO<sub>3</sub> et enfin les unités tétraédriques AlO<sub>4</sub> dont la charge est préférentiellement compensée par les cations Na<sup>+</sup>. Des exemples d'atomes d'oxygène pontants et non-pontants sont également présentés. RD : région dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants), RP : région polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants). Les lignes en pointillé séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées.

### 3.4. Effets des platinoïdes sur la structure des verres nucléaires

Les platinoïdes (Ru, Rh, Pd) sont des éléments qui présentent la particularité d'être insolubles (pour environ 50 % d'entre eux) dans les solutions de déchets et qui sont donc présents au cours de l'étape de clarification, sous formes de fines particules en suspension. Dans le cadre de sa thèse, Le Grand a étudié l'influence des platinoïdes sur la structure de verres simplifiés, formulés à partir du verre R7T7 [89]. Des études micro-Raman ont ainsi mis en évidence le fait que la structure du réseau vitreux est affectée dans son ensemble par la présence des platinoïdes. En particulier, il s'avère que les platinoïdes (principalement le ruthénium) engendrent une légère dépolymérisation du réseau vitreux elle-même provoquée par une réorganisation des alcalins et alcalino-terreux au sein du verre. Cependant, les modifications structurales induites par les platinoïdes sont extrêmement faibles<sup>15</sup> et leurs origines n'ont pas été clairement définies [89].

## 4. Les principales phases cristallines susceptibles de se former dans les verres à Haut Taux de Charge

Afin de mieux appréhender les mécanismes de cristallisation susceptibles de se produire dans les verres étudiés dans ce travail de thèse, nous présentons ici les compositions, microstructures et structures des différentes phases cristallines susceptibles de se former dans les verres HTC. Nous abordons également le cas des platinoïdes qui, comme nous l'avons vu, sont en partie insolubles dans les verres et qui risquent donc d'avoir un impact sur les processus de cristallisation (sites de nucléation hétérogène).

### 4.1. Les phases molybdates

Le verre R7T7 utilisé pour le confinement des solutions de déchets de référence issues du retraitement des combustibles usés « Eau Légère » contient un maximum de 18,5 % massiques de produits de fission et actinides mineurs, dont 2,35 % d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> (voir sa composition en annexe 1). Le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (dont la composition a servi de base pour notre travail de thèse) contient quant à lui une plus forte teneur en MoO<sub>3</sub>, à savoir 2,94 % massiques (voir plus bas sa composition, Tableau 4). Cette teneur plus élevée en oxyde de molybdène peut engendrer des phénomènes de séparation de phase<sup>16</sup> lors de l'élaboration du verre et/ou de cristallisation lors du refroidissement de la fonte, en raison de la faible solubilité des entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les

---

<sup>15</sup> En revanche, la présence des platinoïdes insolubles induit des effets importants sur les propriétés de la fonte (viscosité, conductivité électriques...) et du verre (tendance à la cristallisation). Ces effets sont présentés plus en détails § 4.3.

<sup>16</sup> Si la concentration en MoO<sub>3</sub> introduite dans le verre est très largement supérieure à sa limite de solubilité, la séparation de phase peut être macroscopique. Dans ce cas, elle se traduit par l'apparition de phases jaunes à la surface du verre, appelées « yellow phases », qui sont enrichies en alcalins, alcalino-terreux et molybdène (la couleur jaune de ces phases s'explique par la présence d'ion Cr<sup>6+</sup> sous la forme de chromates CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

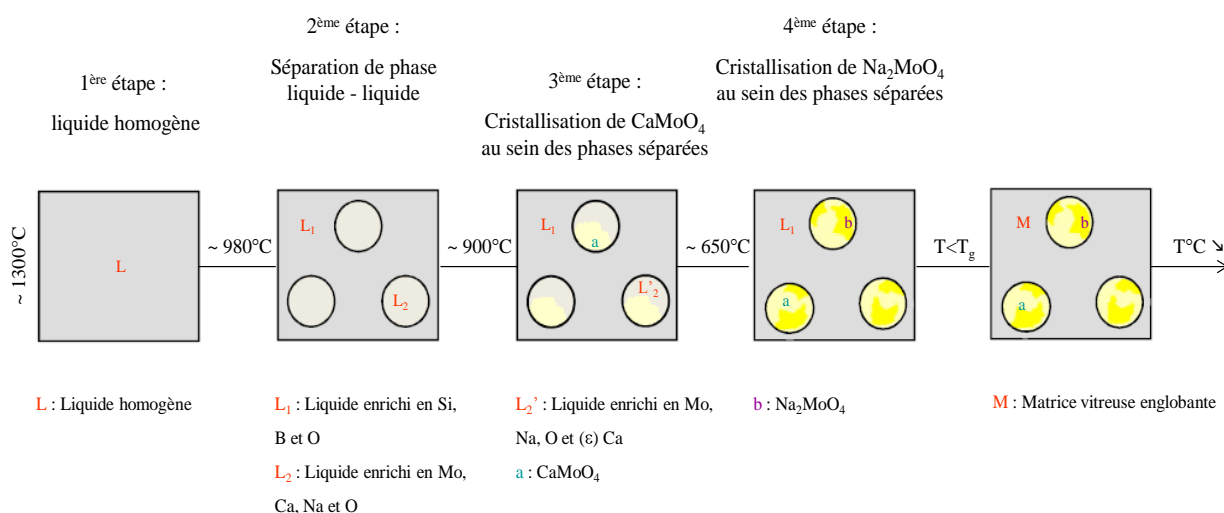
structures silicatées. En particulier, des phases riches en alcalins et en alcalino-terreux risquent de cristalliser, à savoir  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$  (powellite). La phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est une phase cristalline hydrosoluble capable d'incorporer des cations  $\text{Cs}^+$  radioactifs dans sa structure en substitution des ions  $\text{Na}^+$ . Elle est donc à proscrire dans les verres envisagés pour le confinement des déchets nucléaires. Quant à la phase  $\text{CaMoO}_4$ , elle présente une bonne durabilité chimique, mais l'éventuelle cristallisation doit cependant être maîtrisée afin de conserver un bon comportement à long terme de la matrice de confinement.

**Remarque :** En raison de leur durabilité chimique correcte, les phases de type  $\text{RMO}_4$  (R : alcalino-terreux) ont été envisagées aux Etats-Unis dans les années 70 pour confiner le molybdène au sein de matrices cristallines polyphasées appelées « supercalcinat » [90].

#### 4.1.1. Le molybdate de calcium $\text{CaMoO}_4$

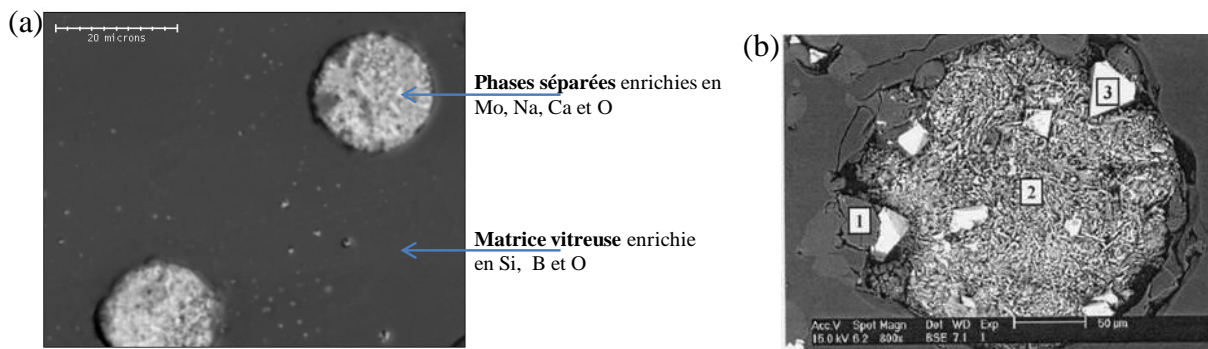
##### 4.1.1.1. Microstructure de la powellite $\text{CaMoO}_4$ formée au cours du refroidissement des fontes verrières ou de traitements thermiques des verres

Au cours du refroidissement des fontes verrières, le calcium peut s'associer au molybdène – présent essentiellement sous forme d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les fontes silicatées – pour former une phase cristalline  $\text{CaMoO}_4$  (powellite). La cristallisation de cette phase intervient le plus souvent entre 900 et 1000°C selon la composition du verre (étude dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MoO}_3$ ), après l'apparition d'un phénomène de séparation de phase liquide-liquide (Figures 10 et 11a) [36].



**Figure 10.** Schéma synthétique du scénario de succession des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation des molybdates au cours du refroidissement d'une fonte borosilicatée appartenant au système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MoO}_3$  issu d'une simplification d'un verre HTC à 22,5 % massiques en PFA [36].

Ce type de cristallisation intervient en particulier au cours du refroidissement des fontes verrières de type UMo<sup>17</sup> et conduit à des matériaux de microstructure se rapprochant de celles des vitrocéramiques [39]. La powellite cristallise dans ce cas à l'intérieur des sphérules de phase séparée, sous forme de bipyramides à base carrée (Figure 11b) [39]. La microstructure des cristaux de powellite est cependant difficile à observer dans les sphérules car ces derniers sont généralement de très petite taille et ce d'autant plus que la concentration en MoO<sub>3</sub> dans le verre est faible [36], conduisant ainsi à des objets à la limite de l'observation en microscopie électronique à balayage (Figure 11a).



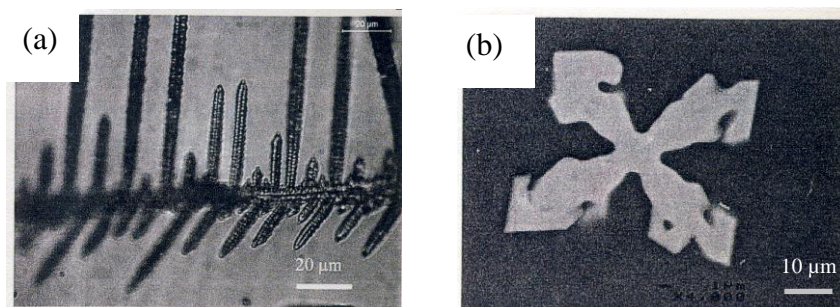
**Figure 11.** (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un verre de composition  $63,18\text{SiO}_2 - 10,18\text{B}_2\text{O}_3 - 13,32\text{Na}_2\text{O} - 8,18\text{CaO} - 5,00\text{MoO}_3 - 0,14\text{Nd}_2\text{O}_3$  (% molaire) (issue d'une simplification d'un verre HTC à 22,5 % massiques en PFA et dont la concentration en oxyde de molybdène a été fortement augmentée) refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. Ces clichés mettent en évidence un phénomène de séparation de phase liquide-liquide lorsque le verre contient une forte quantité d'oxyde de molybdène. La phase séparée globulaire contient des cristaux de  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . (mis en évidence par EDX et DRX) qui apparaissent sous la forme de granulations sur le cliché [36]. (b) Cliché MEB d'un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  et issu d'une simplification du verre UMo, refroidi lentement à 0,3°C/min de 1400°C jusqu'à 500°C et à 0,8°C/min de 500°C à la température ambiante (1,  $\text{NaCaPO}_4$ ; 2,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; 3,  $\text{CaMoO}_4$ ) [39]. Il est important de noter que pour ce verre simplifié, les phases  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  cristallisent. Cependant, pour le verre UMo complexe, seule la phase  $\text{CaMoO}_4$  est observée.

Dans le verre R7T7, ce phénomène de séparation de phase n'intervient pas au cours du refroidissement de la fonte car la concentration en oxyde de molybdène est beaucoup plus faible que dans un verre de type HTC<sup>18</sup> (voir § 4.1.). Cependant, Orhlac [8] a montré que le verre R7T7 peut cristalliser sous forme de powellite  $\text{CaMoO}_4$  lorsqu'il subit un traitement thermique prolongé de 100 h à des températures comprises entre 630 à 880°C et que la microstructure des cristaux varie en fonction de la température du traitement thermique (Figure 12).

<sup>17</sup> La matrice UMo a été développée par le CEA pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement du combustible UMo usé (alliage uranium-molybdène). Il s'agit d'une matrice de type vitrocéramique, qui appartient au système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$  et qui contient de fortes concentrations en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> (12 % massiques) et en oxyde de phosphore P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3,6 % massiques). Elle est constituée d'une phase vitreuse majoritaire et de particules sphériques (issues d'une séparation de phase liquide-liquide) riches en oxyde de molybdène et en phosphore dispersées uniformément dans la matrice vitreuse. Par ailleurs, il est important de noter que dans cette matrice, seule la phase  $\text{CaMoO}_4$  cristallise à l'intérieur des sphérules de phase séparée (la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  n'est pas formée) [36,39-41,48,91,92].

<sup>18</sup> Notons que le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (qui a servi de composition de base pour notre travail de thèse) ne présente pas non plus de phénomène de séparation de phase au cours du refroidissement de la fonte.

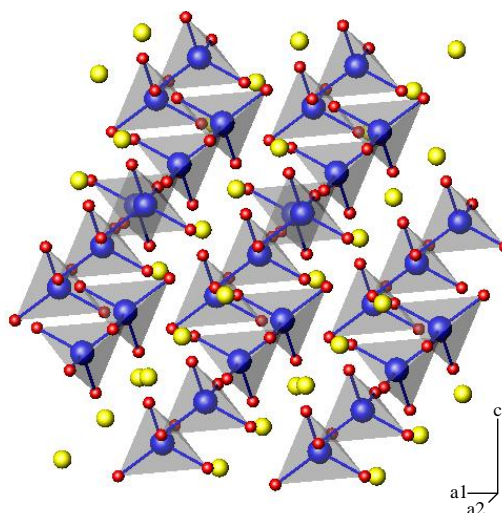




**Figure 12.** Micrographies (microscopie optique en transmission) des microstructures : (a) basse température (de 630 à 810°C) et (b) haute température (de 810 à 880°C) de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  présente dans un verre de type R7T7 ayant subi un traitement thermique isotherme de 100 h à ces températures [8]. A basse température (Figure 12a), les cristaux ont une forme d'aiguilles dont la section est cruciforme. Ces aiguilles développent une croissance dendritique au cours du temps. A plus haute température, les cristaux ont une forme de bipyramide à base carrée (cliché non présenté ici mais la microstructure est identique à celle des cristaux de powellite formés dans les sphérules de phase séparée de la Figure 11b). Au cours du temps, les plans latéraux des bipyramides à base carrée adoptent progressivement une courbure négative pour donner à terme une section en croix (Figure 12b) [8].

#### 4.1.1.2. Structure de la powellite $\text{CaMoO}_4$

La phase cristalline powellite  $\text{CaMoO}_4$  possède une structure quadratique, de type scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) [93,94], dans laquelle le molybdène est présent sous forme de tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  (entités molybdates isolées). Dans cette structure, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont dans des polyèdres à 8 sommets (oxygène appartenant à 8 tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  différents) formant des chaînes en zigzag le long de la direction  $c$ , et les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$ , non raccordés entre eux, sont situés entre chaque paire de polyèdres de cations  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 13).



**Figure 13.** Structure de la phase cristalline  $\text{CaMoO}_4$ . Sphères bleues : cations  $\text{Mo}^{6+}$  ; Sphères jaunes : cations  $\text{Ca}^{2+}$  ; Sphères rouges : anions  $\text{O}^{2-}$ . Dans cette figure, la taille des sphères n'est pas tracée en fonction de la taille réelle des ions [35].

Le groupe d'espace de cette structure cristalline est  $I4_{1/a}$  et les paramètres de mailles ont pour valeurs  $a = 5,224 \text{ \AA}$  et  $c = 11,430 \text{ \AA}$  (à température ambiante). Dans cette phase cristalline, les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont distordus. Cependant, la structure reste très stable en température et



présente une seule forme allotropique [95,96]. Sa température de fusion est de l'ordre de 1445°C.

La powellite possède une très faible solubilité dans l'eau à 25°C, de l'ordre de 0,005 à 0,07% massiques [93]. Cette phase est donc peu réactive et ne présente pas d'inconvénient majeur en terme de durabilité chimique si elle se forme en quantité limitée au sein du verre de confinement.

#### 4.1.1.3. Incorporation des terres rares et des actinides mineurs dans la powellite $\text{CaMoO}_4$

Les terres rares (TR) et les actinides (Ac) peuvent s'incorporer dans la structure scheelite. En effet, il est bien connu que les terres rares peuvent se substituer au calcium dans la phase cristalline  $\text{CaMoO}_4$ . Le mécanisme d'incorporation le plus fréquemment reporté dans la littérature consiste à substituer deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  par un ion  $\text{TR}^{3+}$  trivalent et un ion  $\text{R}^+$  monovalent tel qu'un alcalin, conduisant ainsi à une composition de type  $\text{Ca}_{2-x}\text{TR}_x\text{R}_x\text{MoO}_4$  [59,97,98]. D'après la littérature, on pourrait d'ailleurs obtenir des séries de solutions solides complètes entre  $\text{CaMoO}_4$  et  $(\text{Na}_{0,5}\text{TR}^{3+}/\text{Ac}^{3+})\text{MoO}_4$  avec une distribution aléatoire des cations monovalents et trivalent dans la structure [99,100]. Dans le cadre de sa thèse, Mendoza a synthétisé une vitrocéramique avec une phase vitreuse de type R7T7 et une phase cristalline de composition  $\text{Ca}_{0,76}\text{Sr}_{0,10}\text{Na}_{0,07}\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$  (résultat obtenu par microsonde) [101]. Dans ce cas, une partie du calcium est substitué par du strontium (autre alcalino-terreux présent dans les déchets et pouvant former une phase de type scheelite  $\text{SrMoO}_4$ ) en proportion un pour un. Il apparaît également que dans cette composition, les terres rares ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ ) sont substitués aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  grâce à la présence des ions  $\text{Na}^+$  qui compensent l'excès de charge positive des terres rares. Mendoza a ainsi montré que ces différents éléments pouvaient s'incorporer sur le site du calcium et que cela avait pour conséquence une dilatation de la maille d'environ 2 %.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que Henry *et al.* [102] ont proposé (en se basant sur les résultats de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse EDX) un autre type de compensation de charge, avec la formation de molybdate de calcium de composition  $\text{Ca}_{1-3/2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ , dans des verres aluminoborosilicatés riches molybdène et ayant subi divers traitements thermiques. Il s'agit dans ce cas d'un système lacunaire.

Ainsi, ces différentes études démontrent que la powellite peut incorporer des terres rares dans sa structure, et également des actinides, selon différents schémas de compensation de charge. Elle peut donc être soumise à l'auto-irradiation  $\alpha$  des actinides, ce qui a également été étudié par Mendoza à l'aide d'irradiations externes aux ions lourds<sup>19</sup> [101]. Il a ainsi montré que la

---

<sup>19</sup> Différents ions et énergies ont été utilisés par Mendoza pour irradier ses échantillons de céramiques powellite dopées avec des terres rares et de vitrocéramiques à base de powellite incorporant des terres rares. En particulier, il a réalisé des irradiations aux ions Ar à 8 MeV et des irradiations aux ions Pb à 108 et 940 MeV [101].

powellite ne s'amorphise pas sous l'impact des différentes irradiations réalisées. En revanche, il a observé un gonflement de cette phase de 5 %, ce qui signifie qu'elle pourrait potentiellement provoquer des fissures si elle se formait au sein du colis de verre et donc augmenter la surface réactive avec l'eau.

Remarques : comme nous l'avons évoqué ci-dessus, ajouté au calcium, les verres nucléaires comme le verre R7T7 ou les verres HTC contiennent d'autres alcalino-terreux tels que le baryum et le strontium, qui proviennent des solutions de déchets. Les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  peuvent donc s'associer au molybdène pour former des phases cristallines de type scheelite ( $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$  ou encore des phases mixtes de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$  [101,103])<sup>20</sup> qui sont également susceptibles de se former au cours du refroidissement de la fonte [104]. Dans notre travail de thèse, nous avons travaillé sur des verres simplifiés où l'ensemble des alcalino-terreux (tels que Sr et Ba) a été substitué par du calcium (voir chapitre 2 pour la composition des verres). Par conséquent, seule la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$  est susceptible de cristalliser dans nos verres (voir chapitre 3,4 et 5) et comme nous l'avons vu précédemment (voir § 2.), elle cristallisera d'autant plus par rapport à  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  que la quantité de calcium et/ou la quantité de bore sera importante [36,48].

Une autre remarque concerne la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . Bosbach *et al.* [99] ont mis en évidence que cette phase est également susceptible de se former lors de l'altération des verres nucléaires et de retenir des terres rares et actinides dans sa structure, en raison de la forte affinité des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  et des ions  $\text{TR}^{3+}$  et  $\text{Ac}^{3+}$  en solution aqueuse.

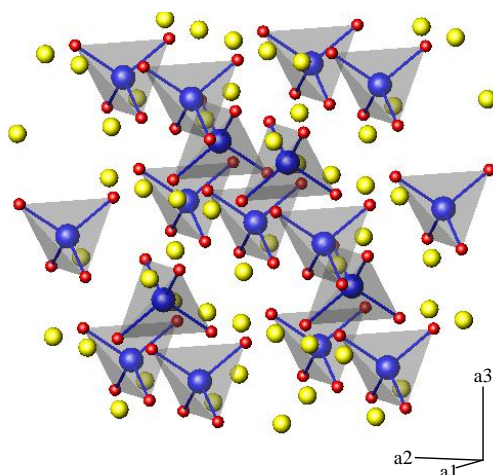
#### 4.1.2. Le molybdate de sodium $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Au cours du refroidissement de la fonte, les ions  $\text{Na}^+$  peuvent s'associer aux entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  pour former la phase cristalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . De la même façon que la powellite  $\text{CaMoO}_4$ , sa cristallisation intervient le plus souvent vers 650°C, après l'apparition d'un phénomène de séparation de phase liquide-liquide (Figures 10 et 11) [36].

A température ambiante<sup>21</sup> (jusqu'à 400-460°C), la forme stable de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  présente une structure cubique de type spinelle ( $\alpha$ ) ( $a = b = c = 8,99 \text{ \AA}$ ) [89, 94]. Dans cette structure, les ions  $\text{Mo}^{6+}$  sont localisés dans des sites tétraédriques non distordus et les ions  $\text{Na}^+$  sont dans des octaèdres d'oxygène reliés entre eux par les arêtes (Figure 14). De la même façon que pour la powellite, les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  ne sont pas directement reliés entre eux.

<sup>20</sup> Les paramètres de maille de la phase  $\text{SrMoO}_4$  sont  $a = b = 5,36 \text{ \AA}$  et  $c = 11,94 \text{ \AA}$ . Les paramètres de maille de la phase  $\text{BaMoO}_4$  sont  $a = b = 5,56 \text{ \AA}$  et  $c = 12,76 \text{ \AA}$  [105]. Ils augmentent avec l'augmentation du rayon ionique du cation.

<sup>21</sup> Pour des températures comprises entre 460 et 650°C, la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  existe sous deux formes orthorhombiques ( $\beta$  puis  $\gamma$ ). Puis, à partir de 650°C et jusqu'à environ 690°C, qui est la température de fusion de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , une phase de structure hexagonale ( $\delta$ ) est observée [93,95].



**Figure 14.** Structure de la phase cristalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Sphères bleues : cations  $\text{Mo}^{6+}$  ; Sphères jaunes : cations  $\text{Na}^+$  ; Sphères rouges : anions  $\text{O}^{2-}$ . Dans cette figure, la taille des sphères n'est pas tracée en fonction de la taille réelle des ions [35].

La solubilité de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dans l'eau à  $18^\circ\text{C}$  est importante : 40 % massiques. Cette solubilité est plus de 1000 fois supérieure à celle de  $\text{CaMoO}_4$ . La formation de molybdates de sodium dans un verre nucléaire conduit donc à la présence d'une phase fortement hydrosoluble, qui risque de rapidement relarguer dans un environnement aqueux tous les éléments qu'elle contient. Le césium radioactif pouvant s'incorporer dans les cristaux de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  par substitution du sodium, des risques de diffusion d'éléments radioactifs hors de la matrice de confinement peuvent être engendrés [106]. La formation de ces molybdates alcalins dans les verres nucléaires est donc à proscrire.

*Remarque* : à notre connaissance, aucune étude n'a été reportée dans la littérature sur la possibilité d'incorporation des cations  $\text{TR}^{3+}$  dans la phase cristalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , en substitution du sodium. La capacité de cette phase à incorporer des actinides mineurs dans sa structure n'est donc pas connue.

## 4.2. La phase apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ (TR : terres rares)

### 4.2.1. Composition des phases de structure apatite

Les apatites constituent une vaste famille de composés très abondants dans la nature dotée d'un réseau cristallin particulièrement apte à accueillir des cations et des anions variés par substitution [107,108]. Ceci joint à leur bonne durabilité chimique et à leur bonne tenue à l'auto-irradiation leur a valu de faire l'objet de nombreuses études en tant que matrice potentielle pour confiner des déchets nucléaires mélangés ou pour confiner spécifiquement des déchets séparés à vie longue tels que les actinides [109,110] et l'iode par exemple [111].

Leur formule générale est  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  dans laquelle M représente le plus souvent un cation bivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...),  $\text{XO}_4$  un oxo-anion trivalent ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ...) et Y un anion monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ...). Une des caractéristiques essentielles de cette

structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments dans ses différents sites [107,108,112]. Ainsi, les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), trivalents (terres rares) ou encore par des lacunes, pour des raisons de compensation de charge en particulier. Les groupements  $\text{XO}_4^{3-}$  peuvent également être substitués partiellement ou totalement par des ions bivalents ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ...) ou tétravalents ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{GeO}_4^{4-}$ )<sup>22</sup> [107,113]. Toutefois, aucune apatite possédant des sites  $\text{XO}_4$  lacunaires n'a été décrite à notre connaissance dans la littérature. Le second site anionique  $\text{Y}^-$  peut aussi être occupé par des anions bivalents ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ...) et/ou par des lacunes.

Les apatites peuvent donc présenter des écarts considérables par rapport à la stœchiométrie donnée ci-dessus. En effet, les lacunes cationiques peuvent concerner jusqu'à deux sites sur dix et les sites anioniques monovalents (Y) peuvent être totalement vacants [112]. Ces deux types de lacunes peuvent exister dans le même composé, par exemple dans les apatites carbonatées de formule chimique:  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2$  [112]. Le plus souvent, ces différentes substitutions sont couplées afin de conserver l'électroneutralité de la structure apatite. C'est le cas par exemple de l'incorporation simultanée de cations alcalins  $\text{R}^+$  et de terres rares  $\text{TR}^{3+}$  en substitution de deux ions calcium :  $\text{TR}^{3+} + \text{R}^+ = 2\text{Ca}^{2+}$  ou encore de l'incorporation simultanée d'un cation  $\text{TR}^{3+}$  et d'une entité  $\text{SiO}_4^{4-}$  en substitution respectivement d'un cation  $\text{Ca}^{2+}$  et d'une entité  $\text{PO}_4^{3-}$  dans les apatites phosphatées ( $\text{TR}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ ) [107]. Selon Hughes *et al.*, ces deux schémas d'incorporation des terres rares dans l'apatite interviendraient dans les apatite phosphatées naturelles [115]. De plus, il est intéressant de noter que ces différentes substitutions entraînent le plus souvent une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de tailles identiques.

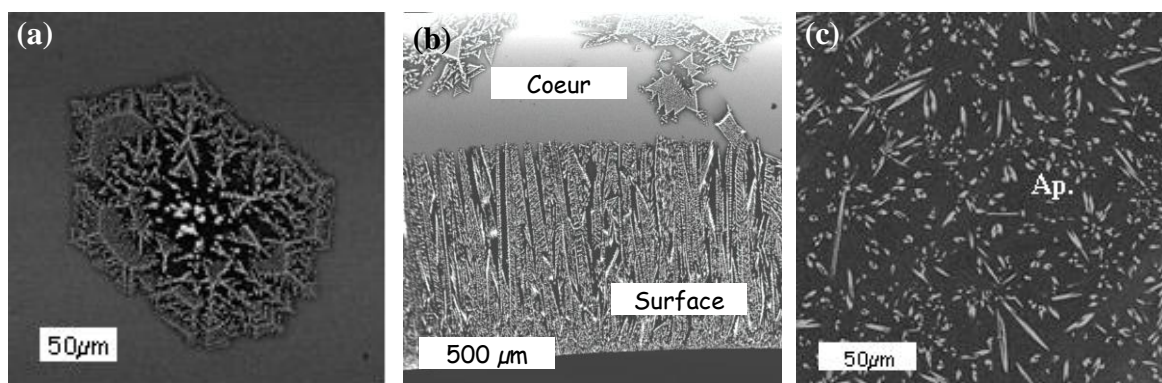
Dans le cadre de l'étude de la cristallisation au sein des verres HTC, il est apparu qu'une phase apatite silicatée riche en terres rares, de formule  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , est susceptible de se former au cours du refroidissement de la fonte ou lors d'un traitement thermique de nucléation et de croissance du verre [29-34,49-52].

Cette phase cristallise préférentiellement par rapport à l'apatite sodique de composition  $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [32], et ne contient pas de phosphore (contrairement aux britholites de formule générale  $\text{Ca}_{10-x}(\text{TR})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{F,OH})_2$  ( $\text{TR} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) ( $0 \leq x \leq 6$ ) qui ont été envisagées pour le confinement spécifique des actinides mineurs dans le site de la terre rare [116]) du fait de la très faible quantité de ce phosphore au sein du verre (voir plus bas Tableau 3). Elle est susceptible de contenir aussi une proportion mineure, difficile à quantifier, de sodium et de bore.

<sup>22</sup> Notons également que d'après la littérature, des apatites silicatées dans lesquelles une partie des entités  $\text{SiO}_4^{4-}$  est substituée par des entités  $\text{AlO}_4^{5-}$  [114] et ou des entités  $\text{BO}_4^{5-}$  auraient été synthétisées [107]. Toutefois, à notre connaissance l'incorporation d'entité molybdates  $\text{MoO}_4^{2-}$  en substituant des groupement  $\text{XO}_4^{3-}$  n'a pas été reportée [107, 108].

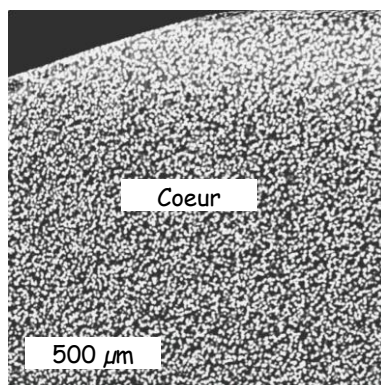
#### 4.2.2. Microstructure des phases de type apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ formées au sein des verres silicatés

Qu'elle apparaisse au cours du refroidissement de la fonte ou après un traitement thermique plus ou moins prolongé de nucléation et de croissance, la phase apatite présente la même microstructure caractéristique, à savoir des tubes hexagonaux creux, qui peuvent eux même se rassembler sous différentes formes géométriques évoquant des étoiles, des fleurs, ou encore des triangles (Figure 15a), ces arrangements respectant tous une symétrie hexagonale [29,32].



**Figure 15.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés (a) d'un verre de composition  $61,81SiO_2 - 8,94B_2O_3 - 3,05Al_2O_3 - 10,37Na_2O - 10,37CaO - 1,90ZrO_2 - 3,56La_2O_3$  ayant subi un refroidissement lent à  $1^\circ C/min$  de  $1350^\circ C$  à la température ambiante [32], (b) d'un morceau de verre de composition  $61,81SiO_2 - 8,94B_2O_3 - 3,05Al_2O_3 - 14,41Na_2O - 6,33CaO - 1,89ZrO_2 - 3,56La_2O_3$  ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ C$  ( $= 630^\circ C$ ) et de croissance de 30 h à  $870^\circ C$  [29] et (c) d'une poudre de verre de composition  $61,81SiO_2 - 8,94B_2O_3 - 3,05Al_2O_3 - 14,41Na_2O - 6,33CaO - 1,90ZrO_2 - 3,56 Nd_2O_3$ , ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ C$  ( $= 651^\circ C$ ) et de croissance de 30 h à  $934^\circ C$  [32]. Dans la Figure 11c, la nucléation dans la masse a été favorisée par l'augmentation de la surface spécifique en traitant thermiquement une poudre de verre (nucléation à la surface des grains de verre, croissance et frittage).

La cristallisation de cette phase est fréquemment hétérogène. En effet, grâce à des traitements thermiques de nucléation et de croissance réalisés à partir de morceaux de verre (Figure 15b) ou de poudres de verre (Figure 15c), Bardez et Quintas ont montré que la cristallisation de l'apatite est préférentiellement localisée au niveau de la surface des échantillons [29,32].

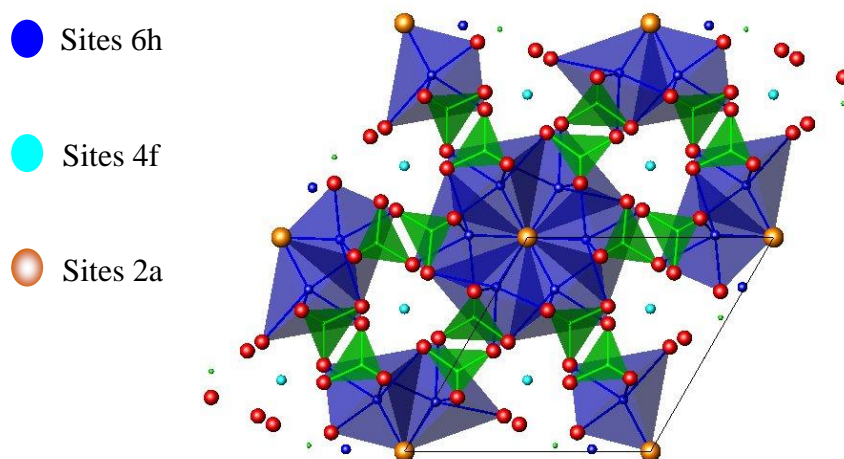


**Figure 16.** Cliché MEB d'un morceau de verre de composition  $59,28SiO_2 - 8,58B_2O_3 - 2,93Al_2O_3 - 13,83Na_2O - 6,07CaO - 1,82ZrO_2 - 7,49La_2O_3$  ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ C$  ( $= 650^\circ C$ ) et de croissance de 30 h à  $870^\circ C$  [29].

Notons toutefois que pour des compositions de verre riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , il est possible d'observer de la nucléation dans la masse, qui est probablement de nature homogène [29,117]. Le matériau se rapproche alors d'une vitrocéramique au niveau structural (Figure 16). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ces cas, le liquide surfondu est soit très sursaturé en terres rares (lorsque la composition du verre est très riche en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) soit relativement polymérisé (lorsque la composition du verre est très riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et les terres rares ont par conséquent des difficultés à se solubiliser dans la structure, ce qui conduit à une nucléation dans la masse [29,117].

#### 4.2.3. Structure de l'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

La phase apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  cristallise dans le système hexagonal et appartient au groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  [118,119]. Sa structure consiste en un empilement compact de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  isolés<sup>23</sup> (c'est-à-dire non connectés les uns aux autres par des atomes d'oxygène pontants comme c'est le cas dans le verre de silice par exemple) où les atomes d'oxygène non-pontants forment des tunnels dans lesquels vont s'insérer les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{TR}^{3+}$  (Figure 17).



**Figure 17.** Vue en perspective selon l'axe c de la maille élémentaire de la structure apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  montrant les différents sites d'accueil des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{TR}^{3+}$  (4f et 6h) et des anions  $\text{O}^{2-}$  (2a). Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont représentés en vert (atomes d'oxygène non-pontants en rouge).

Dans cette structure, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{TR}^{3+}$  peuvent en fait s'insérer dans deux types de sites d'accueil significativement différents :

- Les sites 4f de coordinence 9, qui peuvent également accueillir des lacunes cationiques [118,119]. Dans ces sites, qui sont localisés à l'intérieur des tunnels décrits par les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , les cations ne sont coordonnés qu'à des atomes d'oxygène non-pontants associés aux tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

<sup>23</sup> D'après plusieurs études reportées dans la littérature, il apparaît que ces tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont déformés (angle O-Si-O et d(Si-O)), apparemment à cause d'une compression selon l'axe c [119-121].

- Les sites 6h de coordinence 7 [118,119]. Dans ces sites, les cations sont coordonnés à six atomes d'oxygène non-pontants associés aux tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  et à un ion  $\text{O}^{2-}$  libre (c'est-à-dire connecté à aucun atome de silicium).

Ces ions  $\text{O}^{2-}$  libres occupent les sites 2a positionnés en  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  sur l'axe c, qui sont entourés de trois cations présents dans les sites 6h. La structure de l'apatite peut donc être décrite comme un empilement quasi compact de tétraèdres  $\text{SiO}_4$   $Q^0$  (c'est-à-dire sans atomes d'oxygène pontants) présentant deux types de canaux, l'un occupé par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{TR}^{3+}$  et l'autre occupé par les anions  $\text{O}^{2-}$  libres.

Concernant la composition de cette phase pour  $\text{TR} = \text{Nd}$ , les travaux de Fahey *et al.* [119] réalisés par affinement Rietveld ont montré qu'elle pouvait présenter un écart à la stoechiométrie caractérisé par un excès d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport aux ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Cet écart est exprimé par le paramètre  $x$  dans la formule chimique suivante :  $\text{Ca}_{2+x}\text{TR}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$  ( $x > 0$ ). Le déficit de charges positives dû au remplacement de certains ions  $\text{Nd}^{3+}$  par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport à la composition stoechiométrique ( $x = 0$ ) serait alors compensé par l'existence de lacunes anioniques dans le site 2a des atomes d'oxygène libres (Figure 17). Ces auteurs estiment la limite d'incorporation du calcium selon la formule précédente à  $x \approx 0$  et  $x \approx 0,2$  pour des céramiques élaborées respectivement à  $1600^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$ <sup>24</sup>. Cependant, il est intéressant de noter que Quintas *et al.* ont montré que la non-stoechiométrie de la phase apatite pouvait atteindre  $x \approx 0,7$  dans un verre aluminoborosilicaté très riche en calcium (au détriment du sodium) refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  [32,33].

Par ailleurs, Fahey *et al.* précisent également que pour leur céramique préparée à  $1250^\circ\text{C}$ , les sites 6h sont quasiment exclusivement occupés par les ions  $\text{Nd}^{3+}$  alors que le reste des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et la quasi-totalité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont localisés dans les sites 4f, le long des tunnels (Tableau 3). Notons que des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs sur d'autres compositions d'apatite<sup>25</sup> (Tableau 3).

Composition Apatite	Site 6h (%)	Site 4f (%)	Référence bibliographique
$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	96,5	55,2	Fahey <i>et al.</i> [119]
$\text{Ca}_{2,2}\text{Nd}_{7,8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	90,0	60,0	Fahey <i>et al.</i> [119]
$\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	98,6	52,0	Schroeder <i>et al.</i> [120]
$\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	99,5	50,2	Skakle <i>et al.</i> [121]

**Tableau 3.** Taux d'occupation des sites 6h et 4f de l'apatite par les ions  $\text{TR}^{3+}$ , pour trois apatite stoechiométriques où la nature de la terre rare varie et pour une apatite non-stœchiométrique riche en néodyme. Pour les deux sites 6h et 4f, le taux d'occupation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  correspond à 100 moins le taux d'occupation des ions  $\text{TR}^{3+}$ .

<sup>24</sup> Fahey *et al.* ont déterminé les paramètres de maille de ces deux apatites (où  $x = 0$  et  $x = 2$ ). Pour  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $a = b = 9,5291\text{Å}$  et  $c = 7,0222\text{Å}$ . Pour  $\text{Ca}_{2,2}\text{Nd}_{7,8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,9}$ ,  $a = b = 9,5303\text{Å}$  et  $c = 7,0147\text{Å}$  [119].

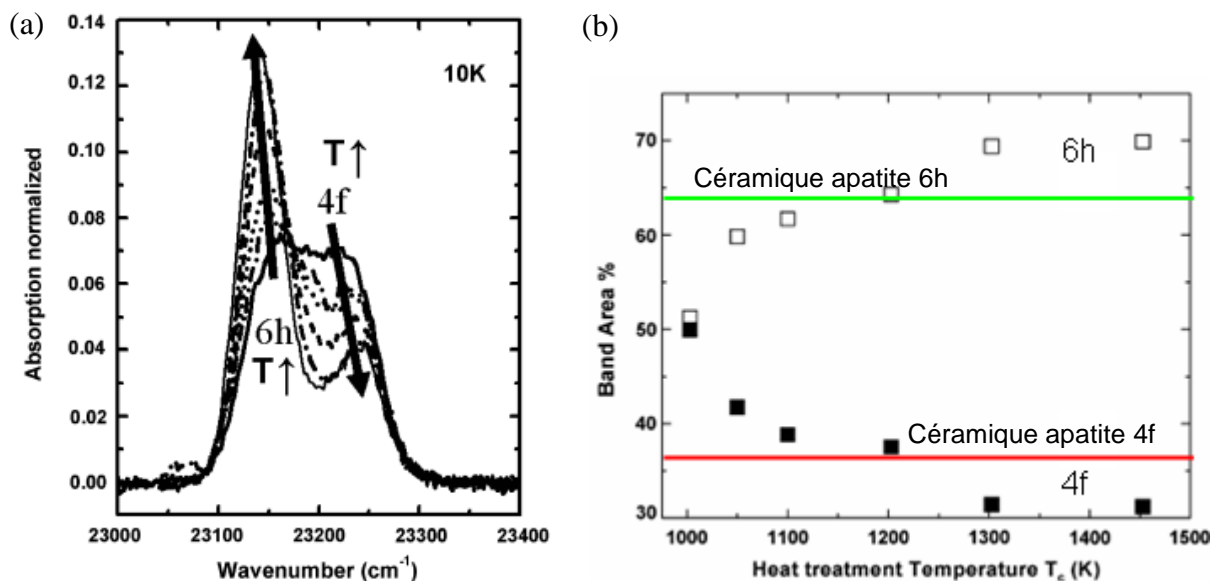
<sup>25</sup> Des résultats similaires ont également été obtenus pour l'apatite  $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  lacunaire et sans calcium. En effet, Masubuchi *et al.* [122] ont montré que pour cette phase, le taux d'occupation du site 6h par les ions  $\text{Nd}^{3+}$  est de 100 % tandis que le taux d'occupation du site 4f par les ions  $\text{Nd}^{3+}$  n'est que de 86 %.



La préférence du néodyme pour les sites 6h de la structure apatite peut s'expliquer par la présence, au voisinage, des ions  $O^{2-}$  libres dans les sites 2a (Figure 17). En effet, comme ces ions  $O^{2-}$  ne sont pas associés à des cations  $Si^{4+}$ , leur double charge négative est plus efficace pour compenser la charge positive des cations trivalents comme  $Nd^{3+}$  que pour compenser les cations bivalents comme  $Ca^{2+}$  (c'est-à-dire que la liaison ionique entre les ions  $O^{2-}$  et les ions  $Nd^{3+}$  est plus forte que la liaison ionique entre les ions  $O^{2-}$  et les ions  $Ca^{2+}$ ) [23,120].

Par ailleurs, Fahey *et al.* ont également montré que plus l'apatite est non-stoechiométrique, plus cet ordonnancement des cations  $TR^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  dans les sites 6h et 4f tend à diminuer (Tableau 3), ce qui se traduit par une concentration plus importante de calcium dans les sites 6h et donc une diminution du nombre d'ions  $TR^{3+}$  à proximité des sites 2a qui deviennent partiellement vacants [119].

Une variation de l'ordonnancement des cations  $TR^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  dans les sites 6h et 4f a également été observé par de Ligny *et al.* [117] sur des échantillons de vitrocéramiques à base d'apatite (de composition  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ ) préparés à différentes températures de croissance (variant de 680 à 1180°C). L'évolution de la distribution des cations  $Nd^{3+}$  entre ces deux sites a été suivie par spectroscopie d'absorption optique et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 18.



**Figure 18.** (a) Spectres d'absorption optique des cations  $Nd^{3+}$  (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ) enregistrés à 10K dans des échantillons de vitrocéramiques à base d'apatite préparés à différentes températures de croissance  $T$  variant de 680 à 1180°C (2h). L'attribution des deux bandes associées aux ions  $Nd^{3+}$  dans les sites cationiques 6h et 4f de la structure apatite est donnée. Le fait que la bande associée au site 6h soit localisée vers les plus basses énergies traduit une plus faible répulsion interélectronique et donc une covalence Nd-O plus forte (effet néphélauxétique), ce qui est en accord avec l'idée d'une liaison forte entre les ions  $Nd^{3+}$  et  $O^{2-}$  [120] (b) Evolution de l'aire des bandes de la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  associées aux ions  $Nd^{3+}$  dans les sites 6h et 4f des cristaux d'apatite formés dans les échantillons de vitrocéramiques [117]. Pour comparaison, le % d'ions  $Nd^{3+}$  dans les sites 6h et 4f de l'apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  de Fahey *et al.* synthétisée à 1250°C [119] a été reporté sur la Figure 18b.

Il apparaît que plus la température de formation des cristaux d'apatite au sein des échantillons de vitrocéramiques est élevée, plus la proportion d'ions  $Nd^{3+}$  localisés dans les sites 6h est



élevée et se rapproche de la distribution ordonnée des cations  $\text{Nd}^{3+}$  de l'apatite céramique. Ainsi, pour l'échantillon de vitrocéramique préparé à la température de croissance de  $1200^\circ\text{C}$ , les résultats obtenus par de Ligny *et al.* [117] sont en parfait accord avec ceux de Fahey *et al* [119].

*Remarques* : dans ce travail de thèse, l'ensemble des terres rares et des actinides mineurs présents dans les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés a été simulé par l'oxyde de néodyme ou l'oxyde de lanthane, tandis que l'ensemble des alcalino-terreux a été simulé par l'oxyde de calcium. La phase cristalline susceptible de se former dans nos verres est donc la phase  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ou la phase  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (notons cependant que la tendance à la cristallisation de cette dernière est beaucoup moins marquée lors du refroidissement de la fonte que pour la phase au néodyme [32]). Dans la composition réelle des verres HTC, les autres alcalino-terreux et les autres terres rares présents dans les solutions de déchets pourraient conduire à la cristallisation d'autres phases de structure apatite. Cependant, Quintas a montré qu'au cours du refroidissement lent de fontes de type HTC où la nature de l'alcalino-terreux varie, seul le calcium conduit à une cristallisation significative d'apatite, ce qui signifie que l'incorporation de strontium et de baryum n'entraîne pas d'augmentation du taux de cristallisation de l'apatite [32]. De plus, Quintas a mis en évidence le fait que la cristallisation de l'apatite est fortement favorisée lorsque le rayon ionique de la terre rare incorporée dans le verre est proche de celui de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui est le cas pour les terres rares Pr, Nd et Sm [32]. Cela explique par ailleurs la raison de la faible tendance à cristalliser de la phase  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Les apatites les plus susceptibles de cristalliser dans le verre HTC sont donc les apatites de composition  $\text{Ca}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{Ca}_2\text{Sm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ou plus vraisemblablement une phase apatite unique renfermant ces différents éléments [115,123].

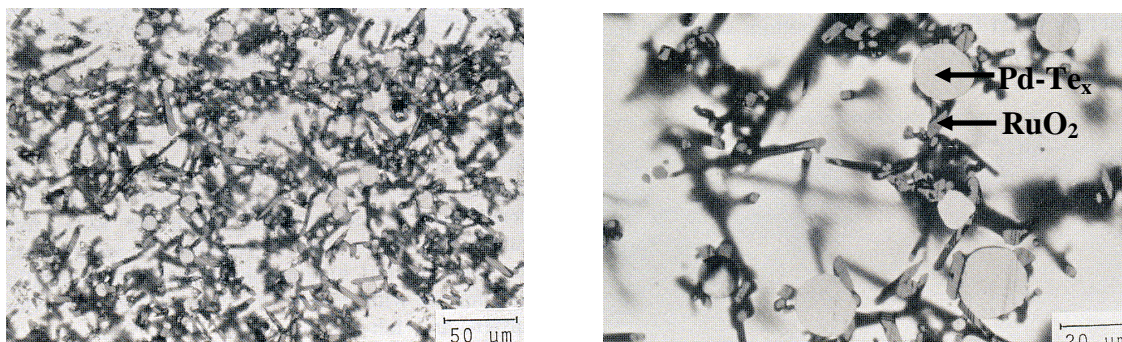
Par ailleurs, dans la composition active du verre HTC, les actinides mineurs pourront se substituer à la terre rare dans la structure de cette phase apatite formée dans le verre. Cette dernière sera donc susceptible de s'amorphiser au cours du temps sous l'impact de l'auto-irradiation  $\alpha$ , ce qui risque d'engendrer un gonflement important en volume des cristaux au sein du verre. Des fissurations au sein du colis de verre risquent alors de se produire et peuvent conduire à une augmentation de la surface de contact avec l'eau. Les résultats, reportés dans la littérature, sur l'étude de la résistance à l'irradiation de céramiques de type apatite sont présentés en détails dans le chapitre 1 de la partie B de cette thèse.

### 4.3. Les platinoïdes

#### 4.3.1. Composition et microstructure des platinoïdes

Dans les fontes et verres nucléaires, les platinoïdes se retrouvent principalement sous la forme de particules cristallisées non solubilisées. Lorsque les verres sont préparés par la méthode « fritte + calcinat », ce qui est le cas à l'échelle industrielle (voir § 1.2.3.), le ruthénium (qui

est le plus abondant des platinoïdes, Tableau 1) précipite sous forme de  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{Ru}(\text{Rh})\text{O}_2$ . Il s'agit le plus souvent de particules en forme d'aiguille de 1 à 500  $\mu\text{m}$  de long et de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le palladium et le rhodium précipitent quant à eux sous forme d'alliages métalliques Pd-Te et Pd-Rh-Te de forme sphérique de 100 nm à plusieurs  $\mu\text{m}$  de diamètre [53,54,124-128]. Rh peut également former des spinelles qui se dissolvent dans la fonte [128]. De plus, il semble que les précipités de  $\text{RuO}_2$  et Pd ne soient pas indépendants dans le verre. En effet, les aiguilles de  $\text{RuO}_2$  forment des amas en se regroupant en agrégats denses autour des sphérules de Pd-Rh-Te (Figure 19) [125].



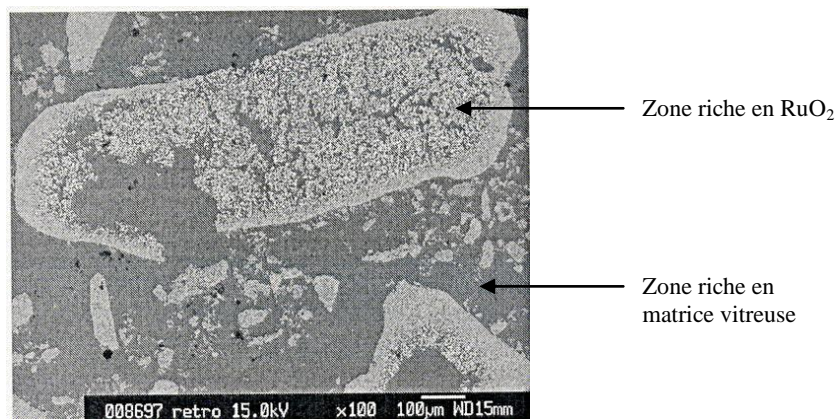
**Figure 19.** Micrographies (microscopie optique en réflexion) de particules sphériques de Pd-Te<sub>x</sub> entourées par des cristaux de RuO<sub>2</sub> en forme d'aiguille [125].

D'autre part, Krause et Luckscheiter ont montré que la formation des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  semble liée à l'action catalytique de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MoO}_3$  et notamment à la phase molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  qui serait responsable de la transformation des grains de  $\text{RuO}_2$  présents dans les solutions de déchets en aiguilles au cours de la fusion [125]. Cependant, Simonnet, dans le cadre de sa thèse, n'a pas pu mettre en évidence le rôle précis de ces deux oxydes sur la formation des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  [129]. D'autres études sont actuellement en cours au CEA pour essayer de comprendre ces phénomènes.

Lorsque les verres sont préparés par la méthode « oxyde » (méthode de synthèse utilisée en laboratoire)<sup>26</sup>, les aiguilles de  $\text{RuO}_2$  ne sont pas observées. Les cristaux d'oxyde de ruthénium se trouvent alors sous forme polyédrique et la dispersion des platinoïdes n'est pas homogène dans le verre. En effet, ces derniers s'agglomèrent et forment des zones riches en platinoïdes et d'autres riches en matrice vitreuse (Figure 20) [130].

Ces zones ne sont pas réparties de façon homogène dans le verre : les alliages Pd-Te sont localisés préférentiellement à la surface du verre et les autres phases cristallines riches en ruthénium ont tendance à sédimenter au fond du pot de fusion ce qui peut engendrer des problèmes non négligeables lors de la coulée en conteneur industriel (forte augmentation de la viscosité) [124,128].

<sup>26</sup> Comme nous l'avons vu dans le § 1.2.3., industriellement, les verres sont préparés à partir d'un mélange d'une fritte de verre et d'un calcinat (qui correspond aux solutions de déchets issues du retraitement du combustible usés qui ont été calcinées à 500°C afin de décomposer les nitrates et d'évaporer l'eau). En laboratoire, les verres ne sont généralement pas préparés de cette façon (sauf études spécifiques). Ils sont alors préparés par une méthode classique dite « méthode oxyde », à savoir qu'un mélange des matières premières (qui sont des oxydes et des carbonates principalement) est réalisé puis chauffé à haute température pour fusion, affinage et coulée.



**Figure 20.** Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un verre nucléaire aluminoborosilicaté simplifié de type R7T7 contenant 4 % massiques de  $RuO_2$ . Ce verre a été synthétisé à  $1200^\circ C$  [92].

Remarque : en ce qui concerne les études menées à l'échelle des laboratoires sur des verres incorporant des platinoïdes, la plupart du temps, seuls le ruthénium et le palladium sont considérés. Le rhodium est généralement simulé par le palladium car il n'a pas d'effet significatif sur les propriétés de la fonte et des verres [125]. Dans ce travail de thèse, seul le ruthénium a été introduit dans les différentes compositions réalisées avec platinoïdes (chapitre 3 de la partie A de la thèse), d'une part car c'est le platinoïde le plus abondant dans les solutions de déchets (voir Tableau 1) et qu'il gouverne la plupart des modifications de propriétés<sup>27</sup> [126-128]. D'autre part, les premiers essais que nous avons réalisés ont montré que le palladium, en se réduisant, semble être à l'origine d'un foisonnement important et réagit fortement avec le creuset de platine-or (5 % Au) utilisé pour nos fusions pour former un alliage. Ce phénomène a également été rencontré par Le Grand durant sa thèse [89], ce qui justifie notre choix de ne pas introduire le palladium dans nos compositions vitreuses.

#### 4.3.2. Effets des platinoïdes sur la tendance à la cristallisation des verres nucléaires

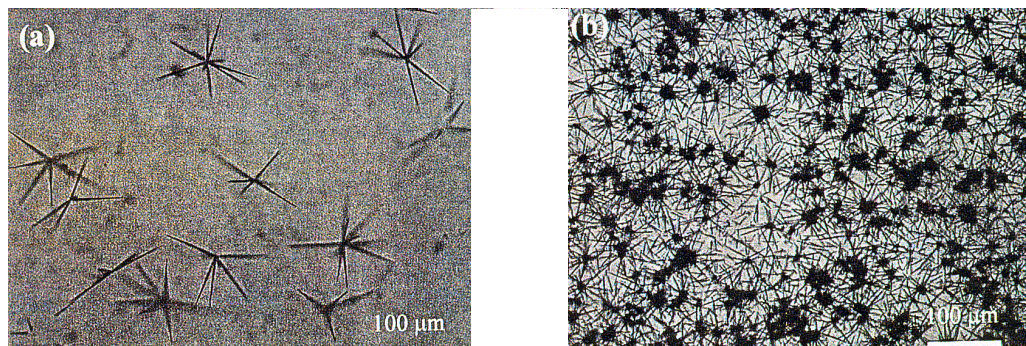
Comme nous l'avons vu précédemment, les platinoïdes sont très peu solubles dans les verres. Les solubilités du ruthénium (dissout sous forme  $Ru^{3+}$  et  $Ru^{4+}$ ) et du palladium (dissout sous forme  $Pd^{2+}$ ) dans une fonte de type borosilicate (à  $1200^\circ C$ ) sont respectivement de l'ordre de 0,001 % massiques et 0,014 % massiques [132,134]. Dans le cadre de sa thèse, Orhac a mis en évidence le fait que les platinoïdes servent de catalyseurs à la cristallisation des différentes phases qui apparaissent au sein du verre R7T7 ayant subi un traitement thermique prolongé, en jouant le rôle d'agent nucléant [8] (Figure 21).

Ce type de comportement a déjà été observé par Mitamura *et al.* [53] pour une composition vitreuse similaire à celle étudiée par Orhac et traitée thermiquement à  $700^\circ C$  pendant 1000 h. Ces auteurs ont notamment remarqué que les platinoïdes favorisent la formation d'un plus grand nombre de phases ( $TRBSiO_5$ ,  $CeO_2$ ,  $TRPO_4$ ,  $(Sr,Ba,TR)MoO_4$ ) qui se développent

<sup>27</sup> Le ruthénium est responsable de la plupart des modifications de propriétés de la fonte engendrées par l'ajout des platinoïdes, à savoir une augmentation de la viscosité du mélange vitrifiable, une augmentation de la conductivité électrique du verre et un changement des équilibres redox [89,125,130,132-134].



préférentiellement autour des particules de métaux nobles, ces derniers servant donc de sites de nucléation hétérogène. Ce résultat a également été confirmé récemment par Rose *et al.* [10] sur des verres borosilicatés complexes ayant subi un traitement thermique prolongé (30 h à 690°C suivies de 1 h à 500°C).



**Figure 21.** Micrographies (microscopie optique en transmission) présentant la cristallisation de  $\text{CaMoO}_4$  après 100 h de traitement thermique isotherme à 690°C : a) dans un verre R7T7 sans platinoïdes ; b) dans un verre R7T7 avec platinoïdes [8].

A notre connaissance, ces quelques études sont les seules reportées dans la littérature sur l'impact de la présence des platinoïdes sur la tendance à cristalliser du verre après un traitement thermique prolongé.

## 5. Enjeu de cette étude

Comme nous l'avons vu précédemment, plusieurs études ont déjà été réalisées sur les relations entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation dans des compositions de verres simplifiés, issues de verres HTC contenant soit des terres rares, soit du molybdène (voir § 2.). Ces études ont été menées d'une part sur la tendance à la cristallisation de ces verres sous forme de phases riches en terres rares telle que l'apatite silicatée  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , et d'autre part sur la tendance à la cristallisation sous forme de phases riches en molybdène telles que la powellite  $\text{CaMoO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Cependant, **l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène dans les verres HTC, et en particulier les effets de compétition éventuels que ceux-ci peuvent engendrer au niveau de leur tendance à la cristallisation, n'ont jamais été étudiés jusqu'à ce jour.** Ce type d'étude est d'autant plus intéressant qu'on se rapproche ainsi de la composition des verres HTC réels – car de composition plus complexe – et que les deux phases apatite et powellite peuvent toutes deux incorporer du calcium et des terres rares dans leur structure. De plus, l'effet des platinoïdes sur la tendance à la cristallisation de différentes phases a été étudié pour le verre R7T7 [8], mais jamais pour les verres HTC. En particulier, l'impact des platinoïdes sur la cristallisation de l'apatite silicatée  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , qui n'apparaît pas ou peu dans le verre R7T7 car la quantité de terres rares est beaucoup plus faible (Figure 2), n'a jamais été étudié.

En conséquence, l'objectif principal de cette première partie de la thèse (partie A) consiste à étudier les relations pouvant exister entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés à 7 oxydes, appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  et dérivés de la composition d'un verre HTC récemment optimisé (Tableau 4). L'impact de la présence des platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  seul dans notre cas) sur la cristallisation des différentes phases sera également abordé.

## Composition non fournie

**Tableau 4.** *Composition (% massique et molaire) du verre HTC qui a servi de point de départ pour le choix des compositions de verres simplifiés étudiées dans ce travail de thèse. Ce verre contient 22,5 % massiques d'oxydes de produits de fission et actinides mineurs (PFA).*

Ainsi, après avoir présenté les différentes séries de verres étudiées et les techniques de caractérisation utilisées (chapitre 2), nous aborderons dans un premier temps **les processus de cristallisation mis en jeu dans un verre aluminoborosilicaté issu du verre HTC** présenté dans le Tableau 4 et contenant de l'oxyde de molybdène ou de l'oxyde de néodyme

(chapitre 3). En particulier, il s'agira d'étudier séparément les évolutions des différentes phases cristallines pouvant se former dans ce verre HTC (molybdates et apatite), en réalisant des traitements thermiques de nucléation et de croissance et en faisant varier la température de croissance. Cette étude nous permettra notamment de mettre en évidence les mécanismes de formation des différentes phases, leur domaine de cristallisation, ainsi que leurs évolutions microstructurales et structurales en fonction de la température de croissance. De plus, **nous étudierons dans cette partie l'effet de l'oxyde de ruthénium sur la tendance à la cristallisation des molybdates et de l'apatite** (les platinoïdes n'interviendront pas dans les autres études réalisées dans ce travail de thèse).

Dans le chapitre 4, nous complexifierons le système et nous nous intéresserons à **l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de néodyme (ou de lanthane) (la concentration en oxyde de molybdène étant constante) sur la séparation de phase liquide-liquide des molybdates, sur la tendance à la cristallisation des phases riches en molybdène ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) et sur l'évolution de la structure du verre**. Enfin, dans le chapitre 5, nous étudierons **l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène (la concentration en oxyde de néodyme ou lanthane étant constante) sur la tendance à la cristallisation de l'apatite silicatée riche en terre rare ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) et sur l'évolution de la structure du verre**.

## 6. Conclusions du chapitre 1

La vitrification est une méthode internationalement reconnue pour confiner les déchets nucléaires ultimes issus du retraitement des combustibles usés. En France, le verre R7T7, actuellement produit à l'échelle industrielle à l'usine de La Hague, a été développé pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés de type « Eau Légère » utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée.

Dans le futur, l'opportunité d'utiliser des combustibles à plus haut taux de combustion (60 GWj/t) est envisagée, afin de diminuer les fréquences de chargement du combustible en réacteur et de retraitement des combustibles usés. A terme, l'emploi de ces combustibles aurait pour conséquence des solutions de déchets plus concentrées en produits de fission et actinides mineurs. Ces modifications de compositions des déchets ont donné lieu à l'étude d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement dite à haut taux de charge (HTC).

Les études menées par Bardez [29], Quintas [32] et Magnin [36] sur des compositions simplifiées de verres HTC ont mis en évidence le fait que la quantité abondante d'oxyde de terre rare et d'oxyde de molybdène dans les produits de fission pouvait générer la séparation de phase et/ou la cristallisation potentielle de phases riches en molybdène de type  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (molybdates alcalins et alcalino-terreux) et de phases riches en terre rares (TR) de type  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (apatite) au cours du refroidissement de la fonte verrière. En raison de la capacité de certaines de ces phases à modifier le comportement à long terme de la matrice de confinement, la compréhension des mécanismes de cristallisation ainsi que des relations

entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation des verres HTC s'avère impérative. De plus, d'après une précédente étude réalisée sur le verre R7T7 [8], Orhac a montré que les platinoïdes (Ru, Rh, Pd) peuvent exacerber la cristallisation des différentes phases susceptibles de se former dans les verres, en jouant le rôle d'agent nucléant. Ces éléments étant également présents en quantités abondantes dans les verres HTC, l'étude de l'impact de leur présence sur la tendance à la cristallisation de ce nouveau type de matrice vitreuse présente un vif intérêt.

Ainsi, dans cette première partie de la thèse (partie A), nous nous intéresserons dans un premier temps aux processus de cristallisation des différentes phases (molybdates et apatite) étudiées séparément et à l'impact de l'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  sur leur tendance à cristalliser dans un verre simplifié dérivé d'un verre HTC réel (chapitre 3). Dans un second temps (chapitres 4 et 5), nous nous rapprocherons de la composition d'un verre HTC réel et nous étudierons l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène sur la compétition des différentes phases cristallines susceptibles de se former au cours du refroidissement de la fonte verrière et de traitements thermiques isothermes.

## 7. Références bibliographiques

- [1] R. Guillaumont, C.R. Chimie 7 (2004) 1129.
- [2] J. Teillac, Les déchets nucléaires, collection Que sais-je ?, PUF (1988).
- [3] P. Leconte, Clefs CEA 46 (2002) 12.
- [4] C. Madic, L'actualité Chimique 4 (1999).
- [5] R. Guillaumont, Déchets radioactifs, Gestion, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie nucléaire, BN 3660-1.
- [6] I. W. Donald, « Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes », Wiley. Chichester (UK) 2010.
- [7] M. I. Ojovan, W. E. Lee, « New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms », Nova Science Publishers, New York (US) 2007.
- [8] X. Orhac, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II (1999).
- [9] W. Lutze, R. C. Ewing, Radioactive Waste Forms for the Future, North-Holland, Amsterdam, 1988, 1.
- [10] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2989.
- [11] J. V. Crum, J. D. Vienna, D. K. Peeler, I. A. Reamer, D. J. Pittman, Ceram Trans 132 (2002) 267.
- [12] H. Mitamura, T. Banba, T. Murakami, Nucl. Chem. Waste Manag. 6 (1986) 223.
- [13] D. B. Spilman, L. L. Hench, D. E. Clark, Nucl. Chem Waste Manag 6 (1986) 107.
- [14] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, J. Mater. Res. 13 (1998) 1434.
- [15] R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard, Prog. Nucl. Energy 29 (1995) 63.
- [16] W. J. Weber, Radiat. Eff. 77 (1983) 295.
- [17] J. W. Wald, W. J. Weber, Adv. Ceram. Nucl. Waste Manag. 8 (1984) 71.
- [18] W. J. Weber, J. Am. Ceram. Soc. 76(7) (1993) 1729.

- [19] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de La Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. A. Nastasi, E. H. K. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1434.
- [20] R. Devanathan, K. E. Sickafus, W. J. Weber, M. Nastasi, *J. Nucl. Mater.* 253 (1998) 113.
- [21] W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 166-167 (2000) 98.
- [22] E. Chauvin, C. Ladirat, R. Do Quang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1193 (2009) 249.
- [23] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, « Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes ». Nova Science Publishers. Hauppauge. New York (USA) (2009).
- [24] J.-L. Dussossoy, S. Schuller, T. Advocat, proceeding de la conférence ICG (CD-ROM), Strasbourg, France (2007).
- [25] N. R. Gribble, R. Short, E. Turner, A. D. Riley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1193 (2009) 283.
- [26] A. Riley, S. Walker, N. R. Gribble, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1193 (2009) 267.
- [27] C. Brookes, M. Harrison, A. Riley, C. Steele, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) 109.
- [28] J. D. Vienna, *Int. J. Appl. Glass. Sci.* 1 (2010) 309.
- [29] I. Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004) <http://pastel.paristech.org/1075/>.
- [30] I. Bardez, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, *Nucl. Sci. Eng.* 153 (2006) 272.
- [31] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J.-L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 320.
- [32] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.
- [33] A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 712.
- [34] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 613.
- [35] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 94.
- [36] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [37] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials*, *Ceram. Trans.* 207 (2009) 59.
- [38] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat, Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale Atalante : Nuclear fuel cycles for a sustainable future, Montpellier, France (2008).
- [39] C. Cousi, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II (2004).
- [40] C. Cousi, F. Bart, J. Phalippou, *Glass Technol.* 45 (2004) 65.
- [41] C. Cousi, F. Bart, J. Phalippou, *Journal de Physique IV* 118 (2004) 79.
- [42] S. Schuller, A. Grandjean, O. Pinet, P. Perouty, T. Blisson, Proceeding of Atalante International Conference (2004).
- [43] S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, T. Blisson, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 296.
- [44] S. Kroeker, I. Farnan, S. Schuller, T. Advocat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1124 (2009) 153.
- [45] S. Kroeker, C. S. Higman, V. K. Michaelis, N. B. Svenda, S. Schuller, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) AA03-03.
- [46] R. J. Short, R. J. Hand, N.C. Hyatt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2003) 141.
- [47] R. J. Short, E. Turner, B. Dunnett, A. Riley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1107 (2008) 261.
- [48] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774.
- [49] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J.-L. Dussossoy, T. Charpentier, *Eur. J. Glass. Sci. Techn. B* 49 (2008).
- [50] D. Zhao, L. Li, L. L. Davis, W. J. Weber, R. C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 199.



- [51] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, J. Non-Cryst. Solids 283 (2001) 237.
- [52] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, J. Non-Cryst Solids 272 (2000) 46.
- [53] H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, J. Nucl. Mater. 136 (1985) 104.
- [54] F. Pacaud, C. Fillet, N. Jacquet-Francillon, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 257 (1992) 161.
- [55] R. J. Short, R. J. Hand, N. C. Hyatt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (2004) 169.
- [56] B. Camara, W. Lutze, J. Lux, Scientific Basis for Nuclear Waste Management II. Ed. C. J. M. Northrup. Plenum Press. New York (1979) 93.
- [57] A. Horneber, B. Camara, W. Lutze, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 11 (1982) 279.
- [58] W. Vogel, Chemistry of glasses, Ed. N. Kreidl, ACerS, Columbus (1985) 38.
- [59] R. J. Short, R. J. Hand, N. C. Hyatt, G. Möbus, J. Nucl. Mater. 340 (2005) 179.
- [60] N. Sawaguchi, T. Yokokawa, K. Kawamura, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 13.
- [61] F. Farges, R. Siewert, G. E. Brown, A. Guesdon, G. Morin, Can. Mineral. 44 (2006) 731.
- [62] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, J. Nucl. Mater. 322 (2003) 15.
- [63] L. Galois, L. Cormier, S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand, Mineral. Mag. 64 (2000) 207.
- [64] I. D. Brown, R. D. Schannon, Acta Cryst. A A29 (1973) 266.
- [65] N. E. Brese, Mc O'Keefe, Acta Cryst. B 47 (1991) 192.
- [66] F. Farges, Geochim. Cosmochim. Acta 55 (1991) 3303.
- [67] G. N. Greaves, S. Den, Adv. Phys. 56 (2007) 1.
- [68] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier, Geochim. Cosmochim. Acta 75 (2011) 2453.
- [69] Y. Dimitriev, R. Iordanova, Proc. Eight Eur. Soc. Glass Sci. Technol. Conf., Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 50 (2009) 123.
- [70] I. Schulz, Anorg. Allgem. Chem. 99 (1955) 281.
- [71] P. Baynton, H. Rawson, J. Stanworth, Nature 178 (1956) 910.
- [72] Y. Dimitriev, Proc. VI Int. Conf. Borate Glasses, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 50 (2009) 212.
- [73] R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, J. Non-Cryst. Solids 231 (2008) 227.
- [74] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, A. Gajovic, D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids 325 (2003) 76.
- [75] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, M. Karabulut, D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 128.
- [76] L. Srinivasa Rao, M. Srinivasa Reddy, M. V. Ramana Reddy, N. Veeraiyah, Physica B 403 (2008) 2542.
- [77] L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2023.
- [78] W. J. Chung, Y. G. Choi, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1432.
- [79] L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, K. Handa, M. Milanova, Adv. Mater. Res. 39-40 (2008) 37.
- [80] R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Stoyanova, Y. Dimitriev, Adv. Mater. Res. 39-40 (2008) 73.
- [81] S. Sen, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 226.
- [82] S. Sen, S. B. Orlinskii, R. M. Rakhmatullin, J. Appl. Phys. 59 (1986) 2304.
- [83] A. N. Cormack, J. Du, T. Zeitler, Proc. Int. Congr. Glass, Invited papers, Edinburgh, Scotland, 1-6 juillet 2001, 170.
- [84] J. Du, A. N. Cormack, Radiat. Eff. Defects Solids 157 (2002) 789.
- [85] B. Park, H. Li, L. R. Corrales, J. Non-Cryst. Solids 152 (1999) 225.
- [86] C. W. Ponader, J. E. Brown, Geochem. Cosmochem. Acta 53 (1989) 2893.
- [87] A. Bonamartini Corradi, V. Canillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A. N. J. Cormack, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1185.
- [88] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb, J. Non-Cryst Solids 354 (2008) 98.
- [89] M. le Grand, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (1999).

- [90] G. J. McCarthy, Nuclear Technol. 32 (1977) 92.
- [91] R. Do Quang, V. Petitjean, F. Hollebecque, O. Pinet, T. Flament, A. Prod'homme, Waste Management 2003 Symposium, Tucson, AZ, [www.Wmsym.org/2003/pdfs/92.pdf](http://www.Wmsym.org/2003/pdfs/92.pdf).
- [92] O. Pinet, A. Grandjean, P. Frugier, H. Rabiller, S. Poissonnet, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3095.
- [93] P. Pascal, « Complément au nouveau traité de chimie Minérale ». Ed. Masson. 5 (1979) 78.
- [94] S. N. Achary, S. J. Patwe, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, J. Phys. Chem. Solids. 67 (2006) 774.
- [95] Y. G. Petrosyan, E. V. Tkachenko, V. M. Zhukovskii, Neorg. Mater. 11 (1975) 1618.
- [96] T. M. Yanushkevich, V. M. Zhukovskii, Russ. J. Inorg. Chem. 18 (1973) 1182.
- [97] M. Scieber, L. Holmes, J. Appl. Phys. 35 (1964).
- [98] F. Shi, J. Meng, Y. Ren. Mater. Res. Bull. 30 (1995) 1401.
- [99] D. Bosbach, T. Rabung, F. Brandt, T. Fanghänel, Radiochim Acta 92 (2004) 639.
- [100] F. Heberling, M. Schmidt, N. Finck, T. Stumpf, K. Dardenne, D. Bosbach, Annual report, Institute for Nuclear Waste Disposal, Novembre 2008.
- [101] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon 1 (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).
- [102] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. bart, A. Grandjean, O. Pinet, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 199.
- [103] C. Mendoza, G. Panczer, D. de Ligny, I. Bardez-Gibboire, S. Schuller, S. Peugeot, Ceram. Transac.217 (2010) 43.
- [104] V. B. Aleksendrov, L. V. Gorbatyii, V. V. Ilyukhin, Krystallographiya 13 (1968) 512.
- [105] R. G. W. Wyckoff, « Crystal Structures »; 2<sup>nd</sup> Ed. Interscience : New York (1965).
- [106] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, F. Barberon, K. V. Romannenko, O. B. Lapina, L. Le Pollès, R. Gautier, Z. Gan, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14033.
- [107] Y. Pan, M. E. Fleet, Rev. Mineral. Geochem. 48 (2002) 13.
- [108] T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi, Rev. Mineral. Geochem. 57 (2005) 307.
- [109] E. R. Vance, C. J. Ball, D. Begg, M. L. Carter, R. A. Day, G. J. Thorogood, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1223.
- [110] J. Carpena, J. L. Catout, L'actualité Chimique 285-286 (2005) 66.
- [111] C. Guy, F. Audubert, J-E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, C.R. Physique 3 (2002) 827.
- [112] C. Rey, L'actualité Chimique (1995) 41.
- [113] M. Emirdag-Eanes, W. T. Pennington, J. W. Kolis, J. Alloys Compd. 366 (2004) 76.
- [114] N. Takeda, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, Sens. Actuator B 115 (2006) 455.
- [115] J. M. Hughes, M. Cameron, A. N. Mariano, Am. Mineral. 76 (1991) 1165.
- [116] C. Meis, J. D. Gale, L. Boyer, J. Carpena, D. Gosset, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 5380.
- [117] D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D. R. Neuville, Opt. Mater. 30 (2008) 1694.
- [118] J. Felsche, J. Solid State Chem. 5 (1972) 266.
- [119] J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, J. Solid State Chem. 60 (1985) 145.
- [120] L. W. Schroeder, M. Mathew, J. Solid State Chem. 26 (1978) 383.
- [121] J. M. S. Skakle, C. L. Dickson, F. P. Glasser, Powder Diffr. 15 (2000) 234.
- [122] Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, T. Takeda, S. Kikkawa, K. Kodaira, S. Nakayama, Solid State Ionics 166 (2004) 213.
- [123] E. B. Watson, T. H. Green, Earth Planet. Sci. Lett. 56 (1981) 405.
- [124] H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriya, H. Kamizono, M. Kumata, S. Tashiro, Nuclear and Chemical Waste Management 4 (1983) 245.
- [125] Ch. Krause, B. Luckscheiter, J. Mater. Res. 6 (1991).
- [126] H. Igarashi, K. Kawamura, T. Takahashi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 257 (1992) 169.
- [127] M. Kelm, B. Oser, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 257 (1992) 177.

- [128] W. Lutze, W. Gong, F. C. Perez-Cardenas, K. S. Matlack, I. L. Pegg, *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A* 48 (2007) 263.
- [129] C. Simmonet, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II (2004).
- [130] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, A. Allix, A. Grandjean, *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 450.
- [131] C. Simmonet, A. Grandjean, J. Phalippou, *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 243.
- [132] H. D. Schreiber, T.R. Harville, G. N. Damron, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1435.
- [133] O. Pinet, S. Mure, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 221.
- [134] T. A. Akai, J. Nishii, M. Yamashita, H. Yamanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 304.

# Chapitre 2

## Synthèses et méthodes expérimentales

<b>1. STRATEGIE.....</b>	<b>47</b>
1.1. OBJECTIFS.....	47
1.2. LES DIFFERENTES SERIES DE VERRES .....	48
<b>2. SYNTHESSES DES VERRES ET DES CERAMIQUES .....</b>	<b>51</b>
2.1. LES VERRES .....	51
2.1.1. <i>Méthode d'élaboration des verres.....</i>	<i>51</i>
2.1.2. <i>Les traitements thermiques.....</i>	<i>52</i>
2.2. LES CERAMIQUES.....	54
2.2.1. <i>Méthode d'élaboration de la powellite <math>CaMoO_4</math> .....</i>	<i>54</i>
2.2.2. <i>Méthode d'élaboration de l'apatite <math>Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2</math>.....</i>	<i>54</i>
<b>3. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYEES .....</b>	<b>55</b>
3.1. DENSITE.....	55
3.2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) .....	56
3.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	56
3.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A EFFET DE CHAMP (MEB-FEG).....	57
3.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) .....	57
3.6. MICROSONDE ELECTRONIQUE.....	57
3.7. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	58
3.8. RAMAN .....	60
3.9. ABSORPTION OPTIQUE .....	61
<b>4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2 .....</b>	<b>63</b>
<b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>64</b>



## Chapitre 2

# Synthèses et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons la stratégie adoptée pour mener à bien l'étude des relations entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation d'un verre HTC simplifié contenant simultanément des terres rares et du molybdène. Ainsi, nous présenterons et justifierons tout d'abord le choix des compositions des différentes séries de verres étudiées (issues de la simplification du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA dont la composition a été présentée dans le Tableau 4 du chapitre précédent). Puis, les méthodes de synthèse concernant les verres et les céramiques (apatite et powellite servant de matériaux de référence dans ce travail de thèse) seront détaillées ainsi que les traitements thermiques (refroidissements lents et traitements thermiques isothermes) réalisés afin d'étudier le comportement en cristallisation de nos verres. Enfin, nous nous intéresserons aux différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les verres trempés et les verres partiellement cristallisés d'un point de vue macroscopique, microstructural (séparation de phase, cristallisation) et structural (agencement des différents éléments au sein du réseau vitreux et au sein des cristaux présents dans les verres).

## 1. Stratégie

### 1.1. Objectifs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'objectif de cette partie de la thèse (partie A) est de poursuivre les études menées par Bardez [1-4], Quintas [5-9] et Magnin [10-12] sur les relations entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés dérivés d'un verre HTC réel en cours d'optimisation, en complexifiant le système.

Ainsi, notre étude s'articule autour de deux axes principaux :

- Le premier axe, qui fera l'objet du chapitre 3, constitue un travail préliminaire. Il consiste à étudier les processus de cristallisation, en fonction de la température, dans un verre aluminoborosilicaté contenant soit de l'oxyde de molybdène soit de l'oxyde de néodyme (simulant ici l'ensemble des terres rares et des actinides présents dans les solutions de déchets). Pour ce faire, des traitements thermiques de nucléation et de croissance ont été réalisés en faisant varier la température de croissance. Les différents échantillons traités thermiquement ont ensuite été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage ou encore la spectroscopie d'absorption optique de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Le but de cette étude est notamment de mettre en évidence les mécanismes de formation des différentes phases ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ), leur domaine de

cristallisation, ainsi que leurs évolutions microstructurales et structurales en fonction de la température de croissance. De plus, nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'effet des platinoïdes (oxyde de ruthénium dans notre cas), connus pour jouer le rôle d'agent nucléant dans le verre R7T7 [13], sur la tendance à la cristallisation des molybdates et de l'apatite.

- Le deuxième axe, qui fera l'objet des chapitres 4 et 5, consiste quant à lui à étudier l'effet de la présence simultanée de terres rares (néodyme ou lanthane) et d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté. Dans ce cas, la stratégie adoptée repose sur la réalisation de changements de compositions. Pour ce faire, deux séries de verres ont été préparées et étudiées en faisant varier respectivement la teneur en oxyde de terre rare ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ou la teneur en oxyde de molybdène. A travers une approche multi-échelles (caractérisations macroscopiques, microstructurales et structurales), il s'agit de s'intéresser à la compétition entre la cristallisation des phases molybdates et apatite (au cours d'un refroidissement lent ou d'un traitement thermique de nucléation et de croissance) et à l'impact structural des différents changements de composition, le but étant, *in fine*, de relier les comportements observés en cristallisation à des caractéristiques structurales portant sur le molybdène et les terres rares au sein du réseau vitreux.

## 1.2. Les différentes séries de verres

Pour mener à bien cette étude (partie A), 3 séries de verres ont donc été élaborées. Tous ces verres sont issus de la composition du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA présentée dans le chapitre précédent (Tableau 4 du chapitre 1). Pour simplifier le système, de nombreux éléments ont cependant été éliminés de la composition. C'est le cas de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pd}$  et  $\text{NiO}$ . Par ailleurs, les alcalins  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$  ont été substitués (à partir des compositions molaires) par  $\text{Na}_2\text{O}$ , les alcalino-terreux  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$  ont été substitués par  $\text{CaO}$  et les terres rares (et actinides) ont été substitués par  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  pour les études de RMN)<sup>1</sup>. Enfin,  $\text{ZrO}_2$  a été substitué par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette simplification conduit à un verre de base à cinq oxydes, donné dans le Tableau 1. Ainsi, les différentes séries de verres étudiées sont les suivantes :

<sup>1</sup> L'oxyde de néodyme a été choisi afin de simuler l'ensemble des terres rares et des actinides présents dans les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés car c'est la terre rare la plus abondante au sein des produits de fission et c'est un bon simulant pour l'ensemble des terres rares majoritaires dans les déchets ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ ) et des actinides trivalents tels que  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$ . Par ailleurs, le néodyme peut être facilement détecté par spectroscopie d'absorption optique. En revanche, en raison de sa configuration électronique particulière ( $4f^3$ ), l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  est paramagnétique et constitue une gêne pour l'acquisition des spectres RMN. Pour surmonter ce problème expérimental, il a été décidé, dans le cas des échantillons destinés à l'étude RMN, de substituer la totalité du néodyme par une terre rare diamagnétique trivalente de rayon voisin : le lanthane. Nous faisons donc ici l'hypothèse que les ions  $\text{La}^{3+}$  et les ions  $\text{Nd}^{3+}$  ont des rôles structuraux similaires dans la structure du verre aluminoborosilicaté. Cependant, il est important de noter que l'ion  $\text{La}^{3+}$  étant légèrement plus gros que l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , sa coordinence doit malgré tout être un peu plus élevée.

- Série « **MoNdRu** » : il s'agit de la série élaborée dans le but d'étudier séparément les processus de cristallisation des phases molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) et apatite ( $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) (qui sont formées dans les verres suite à un traitement thermique de nucléation et de croissance), en fonction de la température de croissance, et en présence ou non de platinoïdes. Dans cette série de verres, le platinoïde utilisé est l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ )<sup>2</sup>. Les compositions théoriques molaires des différents verres de cette série sont présentées dans le Tableau 1. L'oxyde de molybdène et l'oxyde de ruthénium sont ajoutés en quantités représentatives des quantités réelles introduites dans le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA. En revanche, l'oxyde de néodyme est ajouté en quantité supérieure à la quantité réelle de terres rares et actinides introduite le verre HTC, de manière à favoriser la cristallisation de la phase apatite. Notons enfin que les pourcentages molaires des autres oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ...) sont maintenus proportionnels à ceux du verre de base.

Verres	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MoO}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{RuO}_2$
<b>Mo</b>	57,95	10,45	5,11	16,49	8,40	<b>1,61</b>	-	-
<b>MoRu</b>	57,36	10,34	5,06	16,33	8,31	<b>1,59</b>	-	<b>1,01</b>
<b>Nd</b>	56,78	10,24	5,00	16,16	8,23	-	<b>3,59</b>	-
<b>NdRu</b>	56,21	10,14	4,95	16,00	8,15	-	<b>3,56</b>	<b>0,99</b>

**Tableau 1.** Compositions théoriques des verres de la série « MoNdRu » (% molaire). Les compositions massiques de ces verres sont données en annexe 2.

- Série « **Ndx** » (et « **Lax** ») où « x » représente le % massique en oxyde de néodyme (ou de lanthane) (Tableau 2). Cette série a été élaborée dans le but d'étudier l'effet de la présence simultanée de terres rares (néodyme ou lanthane) et de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté. En particulier, il s'agit de s'intéresser à l'effet de l'oxyde de néodyme (ou de lanthane) sur la solubilité de l'oxyde de molybdène dans le verre. Cette série a donc été obtenue en faisant varier progressivement la teneur en oxyde de néodyme (ou de lanthane) à partir du verre « Mo » de la série précédente et en maintenant proportionnels à ceux du verre de base les pourcentages molaires des autres oxydes. La concentration en oxyde de néodyme (ou lanthane) varie de 0 à 3,54 % molaires ce qui correspond à des % massiques compris entre 0 et 16 %. Notons que la composition du verre Nd10 (ou La10) est la plus représentative de la composition du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (chapitre 1, Tableau 4).

<sup>2</sup> Dans ce travail de thèse, seul le ruthénium a été introduit dans les différentes compositions réalisées avec platinoïdes, d'une part car c'est le platinoïde le plus abondant dans les solutions de déchets (Tableau 1, chapitre 1) et d'autre part car il gouverne la plupart des modifications de propriétés (viscosité, conductivité électrique, équilibres redox) (voir chapitre précédent).



Verres Ndx	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Nd0 (=Mo)</b>	57,95	10,45	5,11	16,49	8,40	1,61	-
<b>Nd2</b>	57,72	10,41	5,09	16,43	8,36	1,60	<b>0,40</b>
<b>Nd4</b>	57,48	10,37	5,07	16,36	8,33	1,60	<b>0,80</b>
<b>Nd6</b>	57,24	10,32	5,04	16,29	8,29	1,59	<b>1,22</b>
<b>Nd8</b>	56,99	10,28	5,02	16,22	8,26	1,58	<b>1,65</b>
<b>Nd10</b>	56,71	10,23	5,00	16,14	8,22	1,57	<b>2,13</b>
<b>Nd12</b>	56,46	10,18	4,98	16,07	8,18	1,57	<b>2,56</b>
<b>Nd14</b>	56,19	10,13	4,95	15,99	8,14	1,56	<b>3,04</b>
<b>Nd16</b>	55,90	10,08	4,93	15,91	8,10	1,55	<b>3,54</b>

**Tableau 2.** Compositions théoriques des verres de la série « Ndx » (et « Lax ») (% molaire) où x correspond au % massique en oxyde de néodyme (ou de lanthane). Les compositions massiques de ces verres sont données en annexe 2.

- Série « **Mox** » (et « **LaMox** ») où x représente le % massique en oxyde de molybdène. Les compositions théoriques molaires des différents verres de cette série sont présentées dans le Tableau 3. Cette série est complémentaire à la série « Ndx » présentée précédemment. Nous nous intéressons donc ici à l'effet de l'oxyde de molybdène sur l'incorporation de l'oxyde de néodyme (ou de lanthane) dans un verre aluminoborosilicaté. Dans cette série, le verre de base est le verre « Nd » et la teneur en oxyde de molybdène varie progressivement de 0 à 3,68 % molaires (c'est-à-dire de 0 à 7 % massiques). Notons que l'oxyde de néodyme est le seul composé qui a été ajouté en quantité supérieure à la quantité réelle contenue le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA, de manière à se trouver dans des conditions pénalisantes et à favoriser la cristallisation de la phase apatite.

Verres Mox	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Mo0 (=Nd)</b>	56,78	10,24	5,00	16,16	8,23	-	<b>3,59</b>
<b>Mo3 (=Nd16)</b>	55,90	10,08	4,93	15,91	8,10	<b>1,55</b>	3,54
<b>Mo5</b>	55,29	9,97	4,87	15,74	8,01	<b>2,61</b>	3,50
<b>Mo7</b>	54,68	9,86	4,82	15,56	7,92	<b>3,68</b>	3,46

**Tableau 3.** Compositions théoriques des verres de la série « Mox » (et « LaMox ») (% molaire) où x correspond au % massique en oxyde de molybdène. Les compositions massiques de ces verres sont données en annexe 2.

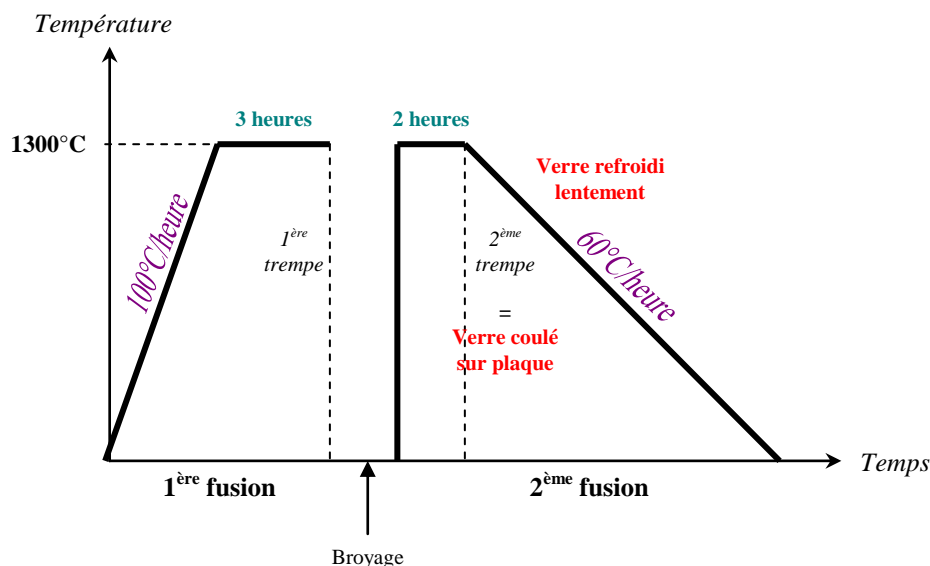
## 2. Synthèses des verres et des céramiques

Dans cette partie, nous présentons la méthode utilisée pour l'élaboration des verres ainsi que les traitements thermiques réalisés pour favoriser la cristallisation des différentes phases (molybdates et apatite) au sein des matrices vitreuses. De plus, dans le but de caractériser au mieux les différentes phases cristallines susceptibles de se former dans nos verres, nous avons synthétisé des céramiques powellite  $\text{CaMoO}_4$  et apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , qui nous serviront de matériaux de référence dans l'ensemble de la thèse. Les méthodes de synthèse de ces deux céramiques sont donc également présentées dans cette partie.

### 2.1. Les verres

#### 2.1.1. Méthode d'élaboration des verres

Tous les verres des différentes séries présentées précédemment ont été élaborés selon un même protocole expérimental, présenté dans la Figure 1.



**Figure 1.** Protocole de synthèse des verres des différentes séries étudiées dans ce travail de thèse.

Les différentes étapes de ce protocole sont les suivantes :

- Toutes les matières premières ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), à l'exception de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , sont préalablement séchées pendant une nuit<sup>3</sup> afin d'éliminer toute trace d'eau éventuelle.
- Pour chaque oxyde, les quantités appropriées de poudres de matières premières nécessaires à la réalisation de 50 g de mélange vitrifiable sont pesées au 1/10<sup>ème</sup> de mg. Les poudres sont ensuite mélangées dans un mortier en porcelaine, broyées

<sup>3</sup> Toutes les terres rares ont été séchées à 1000°C tandis que les autres matières premières ont été séchées à 400°C. Ce séchage préalable avant pesée est particulièrement important pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui est très hygroscopique.

vigoureusement puis mélangées mécaniquement (Turbula) pendant 15 min, afin d'obtenir un mélange homogène. Le mélange vitrifiable est ensuite compacté par pastillage sous presse pour réduire son volume puis placé dans un creuset en platine-or (95-5 %).

- Le mélange vitrifiable est fondu sous air à 1300°C dans un four électrique Pyrox chauffé à l'aide d'électrodes en MoSi<sub>2</sub> (montée en température à 100°C/h). La fonte est affinée à cette température pendant 3 h.
- Le mélange vitrifiable est ensuite coulé rapidement sur une plaque métallique (vitesse estimée à 10<sup>3</sup>°C/min [10]), ce qui constitue la première trempe (Figure 1). Afin d'assurer l'homogénéité du mélange, la fritte de verre obtenue est broyée manuellement dans un mortier en agate, puis mécaniquement avec un broyeur planétaire pendant 5 min à 500tr/min et remise au four dans le même creuset en platine-or à 1300°C pendant 2 h.
- Finalement, la moitié du mélange est de nouveau coulée sur une plaque métallique afin d'obtenir des échantillons de verres trempés (et homogènes), tandis que l'autre moitié du mélange est remise dans le four pour y subir un refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante (Figure 1) (voir § 2.1.2.1. pour plus de détails sur le refroidissement lent).

Pour contrôler la composition des verres, des analyses en microsonde électronique (voir § 3.6.) ont été réalisées sur l'ensemble des verres des différentes séries (à l'exception du verre MoRu) et des analyses chimiques (ICP-AES) ont été réalisées pour certains échantillons au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont reportés dans l'annexe 2.

### 2.1.2. Les traitements thermiques

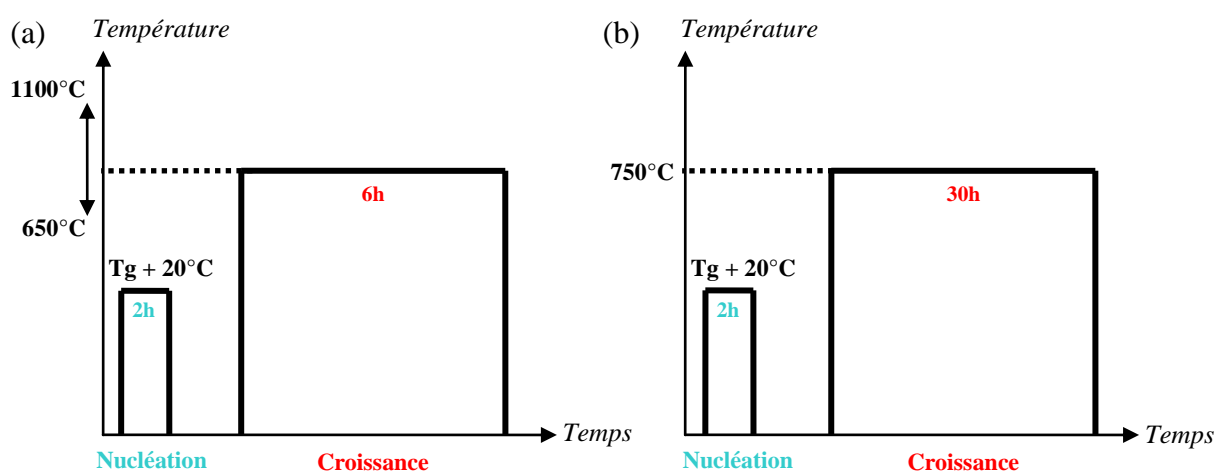
Comme nous l'avons mentionné précédemment, les verres des séries étudiées dans ce travail de thèse ont subi différents types de traitements thermiques (refroidissement lent ou nucléation/croissance), de manière à exacerber la cristallisation des phases susceptibles de se former dans un verre de type HTC.

#### 2.1.2.1. Refroidissement lent à 1°C/min

Ce traitement thermique – dont nous avons déjà parlé plus haut – consiste en une descente lente en température depuis l'état fondu (1300°C) jusqu'à la température ambiante, à la vitesse de 1°C/min (Figure 1). L'intérêt de ce refroidissement lent réside dans le fait qu'il est bien représentatif du refroidissement réel – dans le domaine de température où certaines phases sont susceptibles de cristalliser – des colis de verre obtenus à l'issue de la coulée de la fonte verrière dans les conteneurs industriels en acier [14].

## 2.1.2.2. Nucléation et croissance

Ce second type de traitement thermique permet d'étudier plus en détails les phases cristallines susceptibles de se former dans les verres de type HTC, en forçant la dévitrification par une étape de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ <sup>4</sup> suivie d'une étape de croissance, à partir d'échantillons de verres trempés. Pour cette dernière étape, deux traitements différents ont été réalisés selon l'objectif visé. Dans le chapitre 3 de cette partie de la thèse (partie A), l'objectif est de comprendre les processus de cristallisation des différentes phases molybdates et apatite en fonction de la température de croissance. L'étape de croissance a consisté dans ce cas en un traitement thermique de 6 h à une température variant tous les  $50^\circ\text{C}$  de  $650$  et  $1100^\circ\text{C}$  (Figure 2a). Dans les chapitres 4 et 5 (partie A), l'objectif du traitement thermique de nucléation et de croissance est simplement d'exacerber la cristallisation des différentes phases observées lors du refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de façon à mieux comprendre les mécanismes de cristallisation observés. Il s'agit donc dans ce cas d'effectuer un traitement de croissance prolongé, à une température correspondant à un bon compromis pour faire cristalliser à la fois les phases molybdates et apatite. Dans ce cas, nous avons choisi de traiter thermiquement nos échantillons à  $750^\circ\text{C}$  pendant 30 h<sup>5</sup>.



**Figure 2.** Profils thermiques utilisés pour les traitements de nucléation et de croissance des différents échantillons de verre. (Les deux étapes de nucléation et de croissance sont réalisées séparément).

<sup>4</sup> Nous avons choisi la température de  $T_g + 20^\circ\text{C}$  (dans nos verres,  $T_g$  se situe autour de  $550$ - $600^\circ\text{C}$ ) pour réaliser le traitement de nucléation, car de nombreuses études ont montré que cette zone de température était propice à la germination dans les verres [15]. Par ailleurs, dans le cadre de l'étude du comportement en cristallisation de verres simplifiés dérivés d'un verre HTC complexe, Bardez [1] et Quintas [5] ont également réalisé ce traitement de nucléation à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ . Dans un souci de comparaison de nos résultats avec les leurs, il est important de se placer dans les mêmes conditions expérimentales.

<sup>5</sup> Cette température a été choisie suite à une étude préliminaire que nous avons réalisée sur le verre Nd10 (Tableau 2). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la quantité de phases formée en fonction de la température de croissance (évaluée par DRX, en comparant les intensités des pics de diffraction pour chaque température) et il est apparu que  $750^\circ\text{C}$  est une température où les molybdates et l'apatite cristallisent de façon significative. C'est donc cette température que nous avons retenue pour réaliser nos traitements thermiques.

Pour réaliser ces traitements thermiques, des morceaux de verre coulés sur plaque (d'environ  $1\text{cm}^2$ ) et des poudres<sup>6</sup> de verres de granulométrie comprise 80 et 125  $\mu\text{m}$  sont placés dans une nacelle en platine-or et introduits dans un four tubulaire à chaud (le four ayant été préalablement chauffé à la température souhaitée). Pour sortir les échantillons du four, une trempe à l'air est effectuée, aussi bien en nucléation qu'en croissance.

## 2.2. Les céramiques

### 2.2.1. Méthode d'élaboration de la powellite $\text{CaMoO}_4$

La céramique powellite  $\text{CaMoO}_4$  a été synthétisée à partir d'un protocole développé par Isabelle Giboire au Laboratoire d'Etude et Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) du CEA Marcoule. De la même façon que pour l'élaboration des verres, les matières premières ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ) sont séchées pendant une nuit à  $400^\circ\text{C}$ . Les poudres pesées dans les proportions stœchiométriques sont ensuite mélangées, broyées et homogénéisées à l'aide d'un mélangeur Turbula. Des pastilles sont alors formées par compactage sous presse. La synthèse de la powellite s'effectue ensuite dans un four électrique, sous air et à pression ambiante, en deux étapes :

- Un préfrittage à  $800^\circ\text{C}$  pendant 6 h (avec une montée et une descente en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Suite à cette première étape, la pastille préfrittée est broyée manuellement dans un mortier en agate, puis mécaniquement avec un broyeur planétaire pendant 5 min à 500tr/min, afin de ré-homogénéiser le mélange. La poudre obtenue est de nouveau pastillée et remise au four pour l'étape de frittage.
- Un frittage à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 3 h (avec une montée et une descente en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Après l'étape de frittage, les échantillons de powellite ont été analysés par diffraction des rayons X, ce qui nous a permis de mettre en évidence le fait qu'une phase pure de composition  $\text{CaMoO}_4$  a été obtenue (Figure 3a) [16].

### 2.2.2. Méthode d'élaboration de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Pour la synthèse de l'apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , les matières premières ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) sont séchées pendant une nuit à  $400^\circ\text{C}$  pour la silice et le carbonate de calcium et à  $1000^\circ\text{C}$  pour l'oxyde de néodyme. Les protocoles de préparation des poudres et d'élaboration de l'apatite sont identiques à ceux de la powellite avec :

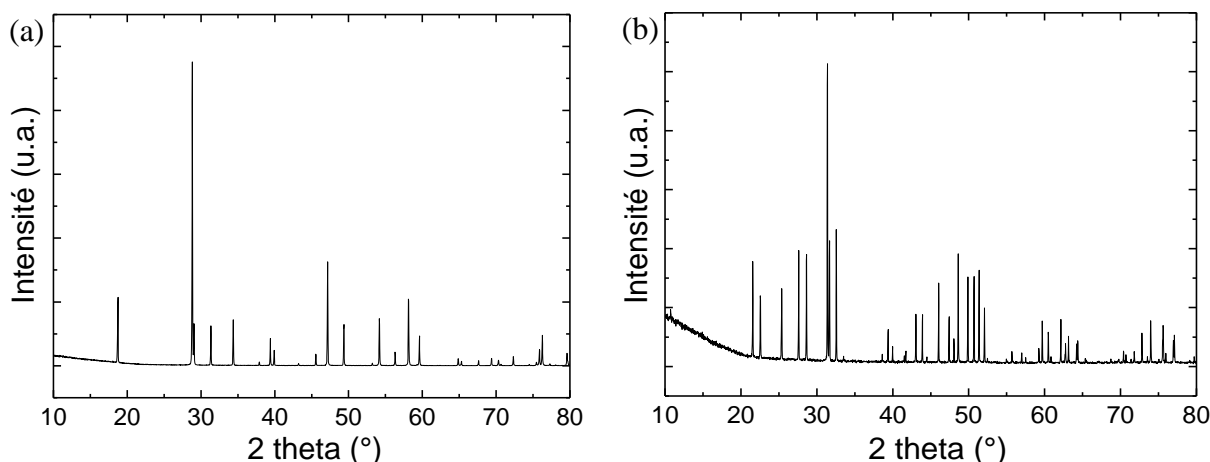
- Un préfrittage à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

---

<sup>6</sup> Réaliser des traitements thermiques sur des poudres de verres présente un intérêt lorsque les compositions de verre cristallisent peu dans la masse. Dans ce cas, l'utilisation des poudres de verres permet d'augmenter le rapport surface sur volume, d'exacerber la cristallisation (hétérogène) de surface et donc d'augmenter la quantité de phase cristalline.

- Un frittage à 1500°C pendant 100 h.

Après l'étape de frittage, les échantillons d'apatite ont été analysés par diffraction des rayons X, ce qui nous a permis de mettre en évidence le fait qu'une phase pure de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  a été obtenue (Figure 3b) [17].



**Figure 3.** (a) Diagramme de rayons X de la phase powellite obtenue. Tous les pics de diffraction peuvent être attribués à la phase  $\text{CaMoO}_4$  [16]. Les paramètres de maille déterminés par la méthode d'affinement de profil par contrainte de maille sont  $a = b = 5,2267 \text{ \AA}$  et  $c = 11,4363 \text{ \AA}$ . (b) Diagramme de rayons X de la phase apatite obtenue. Tous les pics de diffraction peuvent être attribués à la phase  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [17].

*Remarque* : la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  n'a pas été synthétisée au cours de cette étude. En revanche, une poudre commerciale  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (Aldrich) a été utilisée comme matériau de référence.

### 3. Techniques d'analyses employées

Par la suite, nous présentons les différentes techniques de caractérisation macroscopiques, microstructurales et structurales utilisées dans cette première partie de la thèse.

#### 3.1. Densité

La densité des différents verres étudiés dans ce travail de thèse a été mesurée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), par la méthode d'Archimède, en utilisant de l'eau distillée comme liquide d'immersion. Chaque point correspond à une moyenne calculée sur 6 mesures consécutives effectuées sur un même échantillon, qui a été choisi pour son absence de bulles. L'écart maximum entre ces mesures fournit l'incertitude sur la mesure. La densité est alors déterminée par la relation :

$$\rho = \frac{m_v \rho_e}{m_v - m_e} \quad (1)$$

Où  $m_v$  est le poids de l'échantillon dans l'air,  $m_e$  le poids de l'échantillon dans l'eau et  $\rho_e$  la densité de l'eau à la température considérée.

### 3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Pour les différents échantillons de verres trempés, la température de transition vitreuse a été déterminée par ATD au LCMCP (par la méthode des tangentes). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Netzsch Gerätebau STA 209 dans les conditions présentées dans le Tableau 4.

Atmosphère	Air
Creusets ATD	Platine
Masse d'échantillon	250 mg
Granulométrie	80-125 $\mu$ m
Composé de référence	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinée
Vitesse de montée en température	10°C/min jusqu'à 1450°C
Nature du thermocouple	Type S

**Tableau 4.** Conditions expérimentales utilisées pour réaliser les mesures d'analyse thermique différentielle.

### 3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés au LCMCP avec un diffractomètre X'Pert PRO PANalytical haute résolution en géométrie de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) équipé d'un tube à rayons X (tension d'accélération 45 kV, courant 40 mA) et d'une anti-cathode au cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15406$  nm). La haute résolution de cet appareillage permet de minimiser la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de manière à obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 80  $\mu$ m, afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants :

- Domaine de mesure :  $2\theta = 10$ - $80^\circ$
- Pas :  $0,026^\circ$
- Temps d'acquisition par pas : 79 s (soit une durée totale d'acquisition de 15 min).

Par ailleurs, dans le but d'obtenir des informations concernant la cinétique de cristallisation des phases apatite et powellite, de la DRX in situ à haute température ( $750^\circ\text{C}$ ) a été réalisée pour certains échantillons de verres. Pour ce faire, des morceaux de verres trempés sont broyés, tamisés (afin d'obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 80 et 125  $\mu$ m) et préalablement traités à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  pendant 2 h, afin de réaliser le même traitement de nucléation que celui des échantillons traités thermiquement en nucléation et croissance (voir § 2.1.2.2.). Les poudres de verres nucléées sont ensuite placées sur une assiette en platine – or, elle-même posée sur un porte échantillon en inconel, et sont disposées dans un four, à l'intérieur du diffractomètre X'Pert PRO PANalytical. Le four est alors programmé pour monter à la température de  $750^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dès que le four atteint la température de consigne ( $750^\circ\text{C}$ ), les diffractogrammes sont enregistrés en continu pendant 3h15 sur le domaine  $2\theta = 45,5$ - $48^\circ$  (car c'est un des seuls domaines où les pics de diffraction

de l'apatite et de la powellite peuvent facilement se distinguer à 46,04 et 47,01°2 $\theta$  respectivement), avec un pas de 0,026° et un temps d'acquisition par pas de 79 s.

### ***3.4. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)***

Des observations ont été réalisées par Omar Boudouma à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTEP) de l'Université Paris VI au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés. L'appareil utilisé est un microscope Zeiss supra 55VP muni d'un filament de tungstène de 200 nm et opérant à 25 kV. Avant observation, les échantillons ont été mis en résine et polis à l'eau jusqu'à une finesse de 1  $\mu$ m. Une couche conductrice de carbone a été déposée à la surface des échantillons afin d'éviter les effets de charge. La composition qualitative des échantillons a également pu être déterminée par l'analyse en énergie des rayons X (EDX) émis sous l'impact du bombardement électronique du MEB.

### ***3.5. Microscopie électronique en transmission (MET)***

La microscopie électronique en transmission a été effectuée au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces à ChimieParisTech, grâce à la collaboration de Philippe Vermaut. L'appareil utilisé est un microscope Jeol JEM 2000 FX muni d'un filament de tungstène et opérant à 200 kV. Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- Broyage du verre dans un mortier en agate,
- Dispersion par ultrasons de la poudre dans un liquide visqueux (du butanol),
- Décantation pendant quelques minutes
- Dépôt des particules en suspension les plus fines (recueillies dans le liquide surnageant) sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone.

### ***3.6. Microsonde électronique***

Des analyses chimiques quantitatives ont été réalisées sur les verres trempés afin de comparer leur composition théorique et réelle et également sur les verres refroidis lentement à 1°C/min afin de connaître le pourcentage de molybdène solubilisé dans le verre en fonction de la concentration en oxyde de néodyme (ou de lanthane). Ces analyses ont été réalisées à l'ISTEP de l'Université Paris VI, avec l'aide de Michel Fialin et Frédéric Couffignal, sur un appareil CAMECA SX100 (U = 15 kV, I = 4 nA) équipé de quatre spectromètres de rayons X. Les échantillons à analyser ont été préparés de la même façon que pour le MEB-FEG. Les composés standards utilisés pour l'étalonnage sont :

- le diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) pour Si et Ca,
- l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) pour Na et Al,



- le nitrure de bore (BN) pour B,
- le métal pur Mo pour Mo,
- et enfin l'alliage métallique NdCu pour Nd. L'oxygène a été obtenu par différence.

Tous les éléments chimiques présents dans nos verres ont ainsi pu être dosés, et en particulier le bore, ce qui n'avait pas été possible lors des précédents travaux réalisés sur les verres HTC au LCMCP [1,5]. De plus, en mode pointé (utilisé pour sonder les cristaux d'apatite dans nos verres), la concentration en sodium est généralement largement sous-estimée du fait de sa forte migration sous l'impact du faisceau électronique ponctuel. Une solution à ce problème de dosage du sodium consiste à défocaliser le faisceau électronique par balayage sur une fenêtre de quelques dizaines de microns de côté. Des fenêtres d'analyse de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  ont été retenues pour analyser la composition des verres, et pour chaque composition, une moyenne de 10 analyses a été réalisée. En revanche, pour analyser les cristaux d'apatite présents dans nos échantillons, le mode pointé a été retenu afin d'être sûr de ne pas prendre en compte le verre présent autour des cristaux pendant l'analyse.

### 3.7. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ont été réalisées au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay, grâce à la collaboration de Thibault Charpentier. Les noyaux des trois formateurs de réseau  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{11}\text{B}$  ont été sondés pour analyser la structure du réseau vitreux tandis que le noyau  $^{23}\text{Na}$  a été sondé afin d'explorer l'environnement chimique de l'ion  $\text{Na}^+$  et de connaître son rôle (modificateur de réseau ou compensateur de charge) dans les verres étudiés.

Le Tableau 5 présente les principales caractéristiques des noyaux étudiés par RMN au cours de ce travail de thèse<sup>7</sup>.

noyau	spin nucléaire $I$	abondance naturelle $C$ (%)	rapport gyromagnétique $\gamma \times 10^7 / \text{rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$	réceptivité (%)
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,70	-5,3188	0,0369
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	6,9760	20,7
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	7,08013	9,27
$^{11}\text{B}$	3/2	80,2 ( $^{10}\text{B}$ : 19,8%)	8,5843	13,3

**Tableau 5.** Principales caractéristiques des noyaux sondés par RMN (réceptivité =  $|\gamma^3| \cdot C \cdot I(I+1)$ ).

<sup>7</sup> Rappelons que seuls les verres au lanthane ont été étudiés par cette technique spectroscopique car le néodyme est une espèce paramagnétique qui provoque un élargissement des spectres à cause de l'interaction superhyperfine entre le spin électronique  $S$  de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  et le spin nucléaire  $I$  du noyau sondé.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 500WB (champ magnétique de 11,75 T). Une sonde commerciale Bruker CPMAS<sup>8</sup> BL4 WVT (dont le stator en MgO ne produit pas de signal <sup>11</sup>B parasite) a été utilisée avec des rotors en zircone de 4 mm de diamètre et une fréquence de rotation de 12,5 kHz.

Le tableau 6 résume les conditions d'acquisition retenues pour obtenir les spectres MAS des différents noyaux. Du fait de la nature quadrupolaire des noyaux <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na et <sup>27</sup>Al ( $I > 1/2$ ), une impulsion radiofréquence courte a dû être utilisée pour exciter de manière homogène (quantitative) tous les environnements des noyaux sondés.

noyau	fréquence de Larmor (MHz)	références de déplacement chimique	impulsion p	temps de répétition
<sup>11</sup> B	160,14	1,0M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> aqueux 19,6 ppm	1 μs à 50 kHz	1 s
<sup>23</sup> Na	132,03	1,0M NaCl aqueux 0 ppm	1 μs à 50 kHz	0,5 s
<sup>27</sup> Al	130,06	1,0M AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O aqueux 0 ppm	2 μs à 31 kHz	0,5 s
<sup>29</sup> Si	99,16	Tétrakis(triméthilsilyl) -9,9 ppm	4,5 μs à 62 kHz (90°)	20 s

**Tableau 6.** Conditions d'acquisition des spectres RMN MAS (fréquence de rotation=12,5 kHz et  $B_0=11,75$  T).

En ce qui concerne le noyau <sup>29</sup>Si, une séquence d'échos multiples (CPMG) est nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Cette séquence génère une série d'échos de spin par un train d'impulsion de 180°. Les échos sont ensuite resommés avant la transformée de Fourier pour fournir le spectre. Le temps de répétition (20 s) utilisé est plus faible que le temps de relaxation mais des spectres acquis jusqu'à des temps de répétition de 1200 s sur l'un de nos échantillons ne montrent pas de différence de forme par rapport à ceux obtenus avec les temps de répétition les plus courts.

Toutes les données ont été traitées et déconvoluées par Thibault Charpentier au moyen de programmes qu'il a mis au point dans le but de traiter les spectres RMN de matériaux présentant du désordre [7,18,19]. Cela nous a permis d'avoir accès aux valeurs des déplacements chimiques isotropes  $\delta_{iso}$  pour les différents noyaux sondés (qui nous apportent des informations sur l'environnement local des noyaux caractérisés) et aux constantes de couplage quadrupolaire  $C_q$ .

<sup>8</sup> MAS : Magic Angle Spinning. Cela correspond à une rotation de l'échantillon à l'angle magique par rapport au champ magnétique appliqué, ce qui permet d'améliorer la résolution des spectres RMN (spectres MAS). Cependant, pour les noyaux quadrupolaire ( $I > 1/2$ ), une autre interaction (l'interaction quadrupolaire) induit un élargissement supplémentaire des spectres que la rotation à l'angle magique ne permet d'éliminer que partiellement. Il faut donc tenir compte de cette contribution dans le traitement des spectres. De plus, dans le cas des verres, le désordre structural induit également un élargissement qui demande une analyse spécifique des spectres.

### 3.8. Raman

Les analyses Raman ont été effectuées à température ambiante sur les échantillons de verres trempés et refroidis lentement à 1°C/min dans le Groupe Electrochimie et Spectroscopie des Matériaux (GESMAT) de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est, grâce à la collaboration de Rita Baddour-Hadjean et Jean-Pierre Pereira-Ramos. L'appareil utilisé est un micro-Raman Horiba Jobin-Yvon HR800 muni d'un détecteur CCD. La longueur d'onde de 488 nm d'un laser argon cohérent 70Ar<sup>+</sup> a été utilisée comme source excitatrice. Les mesures ont été réalisées avec un objectif confocal x100. Chaque spectre a été enregistré sur une gamme d'énergie variant de 100 à 1600 cm<sup>-1</sup> en utilisant un réseau 1800 traits/mm et un trou de 320 µm. La zone d'acquisition a été décomposée en trois fenêtres successives, chacune d'elles comportant 2 acquisitions de 200 s (durée totale d'acquisition d'un spectre de 1200 s). Tous les spectres Raman bruts obtenus ont été corrigés en température et en fréquence en utilisant un facteur de correction de la forme proposée par Long [20] :

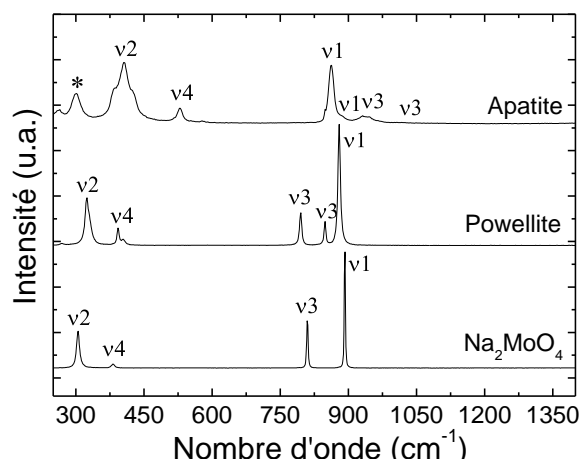
$$I = I_{obs} R \quad \text{avec} \quad R = \nu_0^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right) \right] \times \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4} \quad (2)$$

Où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 1,05458 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),  $c$  la vitesse de la lumière ( $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>),  $T$  la température absolue exprimée en Kelvin,  $\nu_0$  la fréquence du laser incident en cm<sup>-1</sup> et  $\nu$  la fréquence Raman mesurée en cm<sup>-1</sup>.

La ligne de base a ensuite été corrigée en ramenant à zéro les points situés à 200, ~ 840, ~ 1300 et ~ 1600 cm<sup>-1</sup> (qui ne correspondent à aucune vibration dans nos verres) et les spectres ont été normalisés par rapport à l'aire de la bande d'intensité maximale.

Afin de réaliser des comparaisons avec les échantillons partiellement cristallisés, les céramiques apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, powellite CaMoO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ont également été caractérisées par spectroscopie Raman en effectuant une unique acquisition de 60 s pour l'apatite et 3 s pour les deux autres phases cristallines (CaMoO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). Les spectres Raman de ces trois phases, qui serviront de référence dans la suite de la thèse, sont présentés dans la Figure 4.

Dans cette première partie de la thèse (partie A), nous nous sommes principalement intéressés à la région 700-1200 cm<sup>-1</sup> dans laquelle se situe le mode de vibration d'élongation symétrique (mode  $\nu_1$  le plus énergétique) des tétraèdres SiO<sub>4</sub> (Figure 4) présents dans le verre (SiO<sub>4</sub> Q<sup>n</sup>) et dans la phase apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (SiO<sub>4</sub> Q<sup>0</sup>). De plus, c'est également dans cette région que se situe le mode de vibration d'élongation symétrique des entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans le verre, dans la phase powellite CaMoO<sub>4</sub> et dans la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (Figure 4).



**Figure 4.** Spectres Raman des phases cristallines apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , powellite  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\alpha$ , forme stable à température ambiante). Les modes  $v1$  à  $v4$  sont des modes de vibration internes au sein des tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  (pour l'apatite) et  $\text{MoO}_4^{2-}$  (pour la powellite et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) [21-30].  $v1$  : élongation symétrique ;  $v2$  : flexion symétrique ;  $v3$  : élongation asymétrique ;  $v4$  : flexion asymétrique. \* : mode de vibration externe dans l'apatite, faisant intervenir le réseau (translations ou librations des entités  $\text{SiO}_4$ , des cations  $\text{Nd}^{3+}$  ou des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ). Notons que des modes de vibration externes sont également observés sur le spectre Raman de la phase  $\text{CaMoO}_4$ , dans la région  $100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  (non présentée ici). La différence observée sur les spectres Raman des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est liée au fait que dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  ne sont pas distordus (alors qu'ils sont distordus dans la phase  $\text{CaMoO}_4$ ).

### 3.9. Absorption optique

Le néodyme présent dans les verres trempés et dans les échantillons refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  partiellement cristallisés permet l'enregistrement de spectres d'absorption optique. En effet, l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , de configuration  $4f^3$ , présente un grand nombre de transitions optiques possibles entre son niveau fondamental  $^4\text{I}_{9/2}$  et ses niveaux excités, transitions qui sont susceptibles de fournir des informations sur son environnement au sein des verres ou des cristaux (Figure 5a).

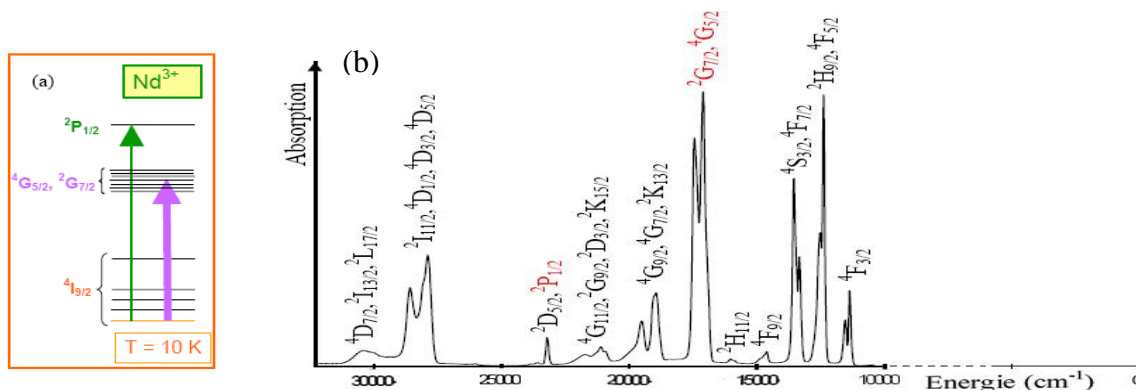
La dégénérescence du niveau fondamental  $^4\text{I}_{9/2}$  peut être partiellement levée par le champ cristallin en 5 doublets de Kramers (Figure 5a). A température ambiante (300 K), l'équilibre thermique conduit à une occupation partielle de ces différents doublets du niveau fondamental. Pour chaque environnement du néodyme, il y aura donc, à cette température, plusieurs transitions vers un même niveau excité (au maximum cinq). En enregistrant les spectres d'absorption optique à basse température (10 K), seul le doublet de Kramers de plus faible énergie est peuplé. Les transitions observées sur les spectres d'absorption sont de ce fait beaucoup plus simples (Figure 5b) et les changements d'allure des transitions sont plus facilement corrélables à des modifications structurales au niveau de l'environnement du néodyme.

Parmi l'ensemble des transitions de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  entre son niveau fondamental  $^4\text{I}_{9/2}$  et ses niveaux excités, deux sont particulièrement intéressantes dans le cadre de cette étude :

- La transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  qui donne lieu à une unique transition par site du néodyme car le niveau d'arrivée  $^2\text{P}_{1/2}$  n'est pas dégénéré. Cette transition fournit des informations

sur la variété des sites occupés par le cation  $\text{Nd}^{3+}$  (largeur à mi-hauteur) et sur le degré de covalence (effet néphélauxétique)<sup>9</sup> de la liaison Nd-O (position en énergie).

- La transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$  dite « hypersensible » apporte un intérêt qualitatif notable sur l'environnement du néodyme car son aspect est fortement affecté par de faibles modifications d'environnement de la terre rare dans le verre. L'allure de cette transition est sensible, entre autres, au nombre, à l'arrangement et à la polarisabilité des ions oxygène présents autour de la terre rare.



**Figure 5.** (a) Schéma simplifié des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . (b) Exemple de spectre d'absorption optique du néodyme dans un verre aluminoborosilicaté riche en néodyme [5] avec indication des niveaux excités correspondants aux différentes transitions depuis le niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{9/2}$  ( $T = 10 \text{ K}$ ).

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés avec un spectromètre UV-Visible-IR double faisceau CARY-6000i en transmission. Pour ce faire, tous les échantillons (transparents ou opaques) ont été dilués dans des pastilles de KBr (dilution de 25 mg d'échantillon dans 125 mg de KBr). Un cryostat CTI-Cryogenics adapté au spectromètre a permis l'enregistrement de spectres à très basse température (10 K). Les conditions d'acquisition des spectres d'absorption optique des deux transitions étudiées sont les suivantes :

Pour les verres trempés :

- Gamme de longueur d'onde : 420-440 nm soit 22700-23800  $\text{cm}^{-1}$  (transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ ) et 550-610 nm soit 16400-18200  $\text{cm}^{-1}$  (transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ )
- Temps d'acquisition : 1 s
- Pas : 0,2 nm
- Largeur de fente : 0,6 nm.

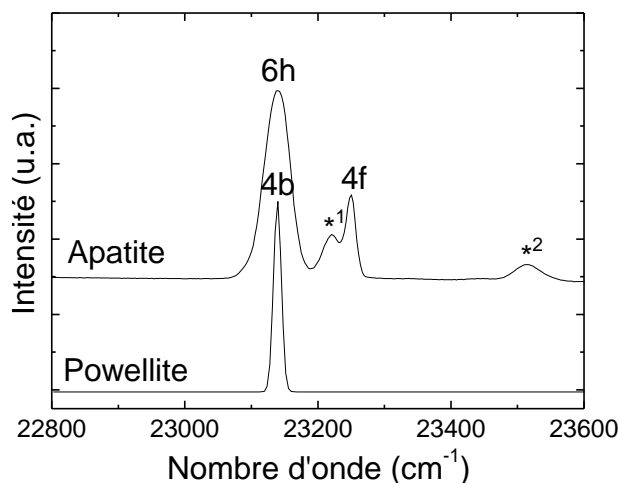
<sup>9</sup> L'effet néphélauxétique traduit un déplacement des niveaux d'énergie des ions terres rares dans les matrices solides par rapport aux niveaux d'énergie des ions libres dû au caractère plus ou moins covalent des liaisons Nd-O (évolution de la répulsion des électrons 4f). Ainsi, plus le caractère covalent de ces liaisons est marqué, plus les électrons 4f sont délocalisés sur les ligands oxygène et plus la diminution de la répulsion interélectronique est marquée (déplacement de la position de la bande  ${}^2\text{P}_{1/2}$  vers les basses énergies).

Et pour les verres refroidis lentement à 1°C/min (et donc partiellement cristallisés) :

- Gamme de longueur d'onde : 420-440 nm soit 22700-23800  $\text{cm}^{-1}$  (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ) et 550-610 nm soit 16400-18200  $\text{cm}^{-1}$  (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ ).
- Temps d'acquisition : 1 s
- Pas : 0,05 nm
- Largeur de fente : 0,15 nm.

Par ailleurs, ces dernières conditions ont également été utilisées pour enregistrer les spectres d'absorption optique des céramiques apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et powellite  $\text{CaMoO}_4$  dopée avec du néodyme, qui serviront de référence dans la suite de ce travail de thèse (Figure 6).

Notons enfin qu'une pastille pure de KBr a été enregistrée pour servir de ligne de base à « 100 % » de transmission et étant donnée l'absorbance de cette pastille (entre 1 et 2), le faisceau de référence  $I_0$  a été atténué d'un facteur 10 pour tous les enregistrements.



**Figure 6.** Spectres d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les phases cristallines de référence apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et powellite dopée au néodyme. Les intensités des maxima des bandes situées à 23140  $\text{cm}^{-1}$  ont été normalisées à une même valeur arbitraire. La céramique apatite a été synthétisée selon la méthode expérimentale présentée plus haut (voir § 2.2.2.). Pour la phase powellite dopée au néodyme, compte tenue de la difficulté rencontrée pour synthétiser une telle phase pure, le spectre d'absorption optique a été obtenu directement en enregistrant le spectre d'absorption optique d'un échantillon de verre traité thermiquement (2 h à  $T_g = 20^\circ\text{C}$  et 30 h à  $750^\circ\text{C}$ ) contenant à la fois de l'oxyde de néodyme et de l'oxyde de molybdène et présentant une très forte tendance à cristalliser sous forme de powellite mais pas sous forme d'apatite. En soustrayant la bande d'absorption due aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre, le spectre d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans la phase powellite a été obtenu. Les bandes d'absorption notées 6h et 4f correspondent aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans les 2 sites de la phase apatite. La bande d'absorption notée 4b correspond quant à elle aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  substitués aux cations  $\text{Ca}^{2+}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . \*<sup>1</sup> : cette bande pourrait être attribuée à des sites 4f de nature légèrement différente des sites 4f majoritaires. \*<sup>2</sup> : contribution probablement due à la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$ .

## 4. Conclusions du chapitre 2

L'objectif principal de cette première partie de la thèse (partie A) est d'étudier et de comprendre les changements structuraux (évolution de la structure du réseau vitreux) et microstructuraux (comportement en cristallisation) induits par la présence simultanée de

terres rares et de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté représentatif d'un verre HTC à 22,5% massiques en PFA. La stratégie adoptée est d'étudier, dans un premier temps séparément, les processus de cristallisation des différentes phases susceptibles de se former dans les verres HTC (molybdates  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). Ce travail préliminaire sera également l'occasion de s'intéresser à l'influence de la présence des platinoïdes sur la cristallisation des molybdates et de l'apatite dans un verre de type HTC. Dans un deuxième temps, des variations de composition en oxyde de néodyme (ou lanthane) seront réalisées afin d'évaluer leur effet sur l'incorporation du molybdène et sur la tendance des molybdates à se séparer et à cristalliser dans les verres aluminoborosilicatés. Puis, pour compléter cette étude qui constitue le cœur de cette partie de la thèse, l'effet inverse sera étudié à savoir l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur l'incorporation des terres rares et sur la tendance à la cristallisation de l'apatite. Les résultats de ces travaux sont présentés dans les chapitres suivants (3, 4 et 5), en suivant une approche multi-échelles (caractérisations macroscopiques, microstructurales et structurales).

## 5. Références bibliographiques

- [1] I. Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004) <http://pastel.paristech.org/1075/>.
- [2] I. Bardez, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, Nucl. Sci. Eng. 153 (2006) 272.
- [3] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J-L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, Phys. Chem. Glasses 46 (2005) 320.
- [4] I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, N. Baffier, C. Fillet, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (2003) 157-162.
- [5] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.
- [6] A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Vermaut, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 712.
- [7] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, Appl. Magn. Reson. 32 (2007) 613.
- [8] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, Eur. J. Glass. Sci. Techn. B 49 (2008).
- [9] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb, J. Non-Cryst Solids 354 (2008) 98.
- [10] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [11] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials, Ceram. Trans. 207 (2009) 59.
- [12] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat, Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale Atalante : Nuclear fuel cycles for a sustainable future, Montpellier, France (2008).
- [13] X. Orhac, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II (1999).
- [14] J. Lefèvre, Les déchets nucléaires, Eyrolles (1986) 316.
- [15] J. Zarzycki, «Les verres et l'état vitreux», Ed. Masson, Paris (1982).
- [16] Fiche JCPDS 00-029-0351, d'après Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 (1956) 22.
- [17] Fiche JCPDS 04-007-5968, d'après J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, J. Solid. State Chem. 60 (1985) 145.
- [18] T. Charpentier, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (1998).

- [19] F. Angeli, T. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteau, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693.
- [20] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New-York, 1977, p.276.
- [21] M. Toumi, L. Smiri-Dogguy, A. Bulou, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 27 (2002) 17.
- [22] E. Rodriguez-Reyna, A. F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 522.
- [23] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 21 (1990) 683.
- [24] E. Sarantopoulou, C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, G. A. Kourouklis, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 8925.
- [25] S. P. S. Porto, J. F. Scott, *Phys. Rev.* 157 (1967) 717.
- [26] D. Christofilos, G. A. Kourouklis, S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 1125.
- [27] V. P. Mahadevan Pillai, T. Prodeep, M. J. Bushiri, *Spectrochim. Acta Part A* 53 (1997) 867.
- [28] S. J. A. Pope, Y. D. West, *Spectrochim. Acta Part A* 51 (1995) 2011.
- [29] R. H. Busey, O. L. Keller, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 215.
- [30] M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A* 28 (1972) 2037.





# Chapitre 3

## Etude des processus de cristallisation dans un verre aluminoborosilicaté riche en molybdène ou en néodyme

<b>1. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES MOLYBDATES DANS UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN OXYDE DE MOLYBDENE.....</b>	<b>67</b>
1.1. DESCRIPTION MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DU VERRE MO REFROIDI LENTEMENT A 1°C/MIN DEPUIS L'ETAT FONDU.....	67
1.2. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CROISSANCE DU TRAITEMENT ISOTHERME.....	70
1.2.1. <i>Nature des phases formées et domaine de cristallisation.....</i>	70
1.2.2. <i>Evolution de la taille des cristallites.....</i>	72
1.2.3. <i>Evolution des paramètres de maille.....</i>	73
1.2.4. <i>Evolution de la microstructure des cristaux.....</i>	74
1.2.5. <i>Mécanisme de cristallisation de la powellite CaMoO<sub>4</sub> dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement par nucléation et croissance.....</i>	76
1.3. DISCUSSION SUR LA SEPARATION DE PHASE ET LA CRISTALLISATION DES MOLYBDATES.....	77
1.4. EFFET DES PLATINOÏDES SUR LA CRISTALLISATION DES MOLYBDATES.....	78
<b>2. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'APATITE SILICATEE DANS UN VERRE ALUMINOBOROSILICATE RICHE EN OXYDE DE NEODYME.....</b>	<b>80</b>
2.1. DESCRIPTION MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DU VERRE ND REFROIDI LENTEMENT A 1°C/MIN DEPUIS L'ETAT FONDU.....	80
2.2. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CROISSANCE DU TRAITEMENT ISOTHERME.....	83
2.2.1. <i>Nature des phases formées et domaine de cristallisation.....</i>	83
2.2.2. <i>Evolution des paramètres de maille.....</i>	84
2.2.3. <i>Evolution de la microstructure des cristaux.....</i>	85
2.2.4. <i>Evolution de la répartition du néodyme au sein des différentes phases (verre, sites 6h et 4f de l'apatite).....</i>	86
2.3. DISCUSSION SUR LA CRISTALLISATION DE L'APATITE.....	89
2.4. EFFET DES PLATINOÏDES SUR LA CRISTALLISATION DE L'APATITE.....	90
<b>3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3.....</b>	<b>93</b>
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>94</b>



## Chapitre 3

# Etude des processus de cristallisation dans un verre aluminoborosilicaté riche en molybdène ou en néodyme

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le molybdène et les terres rares (TR), présents en quantités abondantes dans les verres HTC, sont susceptibles de cristalliser sous forme de molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) et d'apatite silicatée ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) au cours du refroidissement de la fonte. L'objectif de ce chapitre 3 est d'apporter des éléments de compréhension sur les processus de cristallisation mis en jeu pour ces différentes phases considérées séparément dans un verre aluminoborosilicaté issu d'une composition d'un verre HTC en cours d'optimisation et contenant de l'oxyde de molybdène ou de l'oxyde de néodyme. Contrairement aux chapitres suivant 4 et 5, ces deux éléments ne seront donc pas présents simultanément dans la composition du verre étudié dans ce chapitre. La série de verres étudiée ici est la série « MoNdRu » (voir les compositions dans le Tableau 1 du chapitre 2).

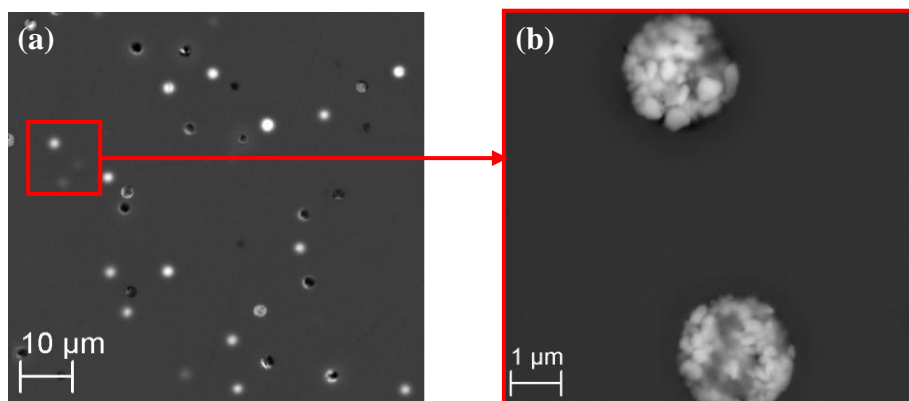
La tendance à la cristallisation de ces différents verres a été étudiée suivant deux types de traitements thermiques : un refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  depuis l'état fondu (représentatif du refroidissement réel au cœur de la fonte après coulée en conteneur industriel) et des traitements thermiques isothermes (nucléation et croissance de morceaux de verres entre  $650$  et  $1100^\circ\text{C}$ ). En particulier, ces traitements thermiques isothermes nous ont permis d'étudier les mécanismes de formation des différentes phases, leur domaine de cristallisation, ainsi que leurs évolutions microstructurales et structurales en fonction de la température de croissance. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés aux résultats obtenus pour les échantillons de verres refroidis lentement. De plus, l'impact de la présence des platinoïdes sur la cristallisation des différentes phases a également été abordé dans le présent chapitre. Au final, ce chapitre nous a permis d'avoir une vision étendue de la diversité des structures et microstructures des phases cristallines susceptibles de se former dans un verre HTC contenant du molybdène ou des terres rares. Ces résultats constitueront donc notre base de référence pour les chapitres suivants, où nous nous intéresserons à l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté (verre HTC simplifié), et plus particulièrement à la compétition que cela peut engendrer au niveau de leur tendance à la cristallisation (chapitres 4 et 5).

## 1. Etude de la cristallisation des molybdates dans un verre aluminoborosilicaté riche en oxyde de molybdène

Dans cette partie du chapitre, nous nous intéressons à la cristallisation du verre Mo, contenant 1,61 % molaires en  $\text{MoO}_3$  (voir sa composition dans le Tableau 1 du chapitre 2), refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ou traité thermiquement par nucléation (2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et croissance (6 h à des températures variant tous les  $50^\circ\text{C}$  de  $650$  à  $1100^\circ\text{C}$ ). Les traitements thermiques de nucléation et de croissance ont été réalisés à partir de morceaux massifs du verre Mo et de poudres du verre Mo broyée et tamisée pour atteindre une granulométrie comprise entre  $80$  et  $125 \mu\text{m}$ . Cependant, les résultats obtenus pour les massifs et pour les poudres étant très similaires, nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour les échantillons massifs. L'effet des platinoïdes sur la cristallisation des molybdates est également étudié en comparant le verre Mo et le verre MoRu (voir sa composition dans le Tableau 1 du chapitre 2) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ou traités thermiquement par nucléation et croissance.

### 1.1. Description microstructurale et structurale du verre Mo refroidi lentement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu

Avant de s'intéresser à l'effet de la température de croissance sur la cristallisation des molybdates, nous avons étudié le verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante, ce qui est assez bien représentatif du refroidissement réel après coulée de la fonte verrière dans le conteneur industriel. Ce type de traitement nous permet donc d'avoir un bon aperçu des phases cristallines susceptibles d'apparaître dans les conditions réelles<sup>1</sup>. Les Figures 1a et 1b présentent des clichés MEB du verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

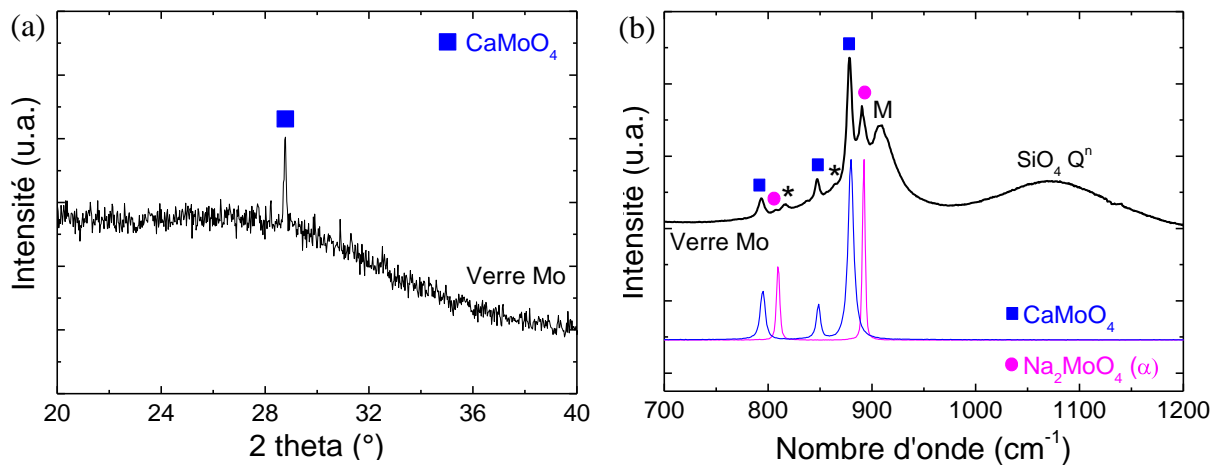


**Figure 1.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. D'après des analyses réalisées par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), le verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  contient des sphérules riches en molybdène, calcium, sodium et oxygène. La Figure 1b correspond à un zoom de la Figure 1a.

<sup>1</sup> Notons toutefois que le verre Mo étudié ici ne contient pas autant d'éléments que le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (voir sa composition dans le Tableau 4 du chapitre 1), ce qui a pour conséquence de favoriser la démixtion et la formation de cristaux. La séparation de phase et la cristallisation observée dans notre échantillon de verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  est donc largement exacerbée par rapport à celle observée dans le verre HTC réel.

Cet échantillon est constitué d'hétérogénéités (particules sphériques d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre) dispersées dans une matrice vitreuse englobante. D'après les analyses EDX, les sphérules sont enrichies en molybdène, calcium, sodium et oxygène tandis que la phase englobante est enrichie en silicium, bore, aluminium et oxygène. Ces observations (morphologie sphéroïdale des particules) sont caractéristiques d'un phénomène de séparation de phase liquide-liquide, qui est survenu au cours du refroidissement de la fonte.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'aspect hétérogène de ces particules sphériques (Figure 1b) laisse à penser que des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) ont probablement cristallisé à l'intérieur des sphérules de phase séparée. Des analyses réalisées par DRX (Figure 2a) et par spectroscopie Raman (Figure 2b) confirment cette hypothèse et mettent en évidence le fait que le verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  est partiellement cristallisé sous forme de molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ <sup>2</sup>).



**Figure 2.** (a) Diagramme de rayons X du verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. ■ : Pic de diffraction le plus intense de la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . (b) Spectres Raman normalisés à l'intensité maximale du verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante, de la phase cristalline  $\text{CaMoO}_4$  et de la phase cristalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (forme allotropique  $\alpha$ , stable à température ambiante), dans la région  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [1]. La bande située à  $905\text{ cm}^{-1}$  (M) est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre et la bande située autour de  $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  (unités  $Q^n$ ) dans le verre. ■ : Bandes Raman associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . ● : Bandes Raman associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\alpha$ ). \* : bandes Raman associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\beta$  et  $\gamma$ ) [2]. Notons que la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  n'est pas détectée par DRX bien qu'elle le soit par spectroscopie Raman.

Les particules sphériques observées au MEB (Figures 1a et 1b) sont donc cristallisées (tout du moins en partie) et leur morphologie indique que cette cristallisation est intervenue après l'apparition du phénomène de séparation de phase au cours du refroidissement de la fonte. Les trous noirs observés sur la Figure 1a correspondent donc très certainement à la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  qui est partie lors du polissage à l'eau (phase hydrosoluble). Cependant, il est

<sup>2</sup> D'après le spectre Raman du verre Mo refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante (Figure 2b), la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  serait présente sous différentes formes allotropiques : la forme  $\alpha$  qui est la forme stable à température ambiante et les formes  $\beta$  et  $\gamma$  qui apparaissent vers  $575^\circ\text{C}$ , d'après les résultats de Raman in situ en température de Magnin [2].

également possible qu'un déchaussement mécanique de l'ensemble des phases cristallisées ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$ ) se soit produit, déchaussement pouvant être favorisé par la dissolution partielle ou totale de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  présent dans les sphérules.

Un tel phénomène de démixtion, suivi d'une cristallisation à l'intérieur des sphérules de phase séparée, a déjà été observé par différents auteurs dans des verres silico-sodo-calciques riches en molybdène [3-6] et dans des verres borosilicatés riches en molybdène [2,7-13]. Il s'explique par le fait que le molybdène est présent dans la structure du verre sous forme d'entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  qui ne sont pas reliées au réseau silicaté et qui sont présentes dans les régions dépolymérisées riches en cations alcalins et alcalino-terreux (voir chapitre 1) [9,14]. Ainsi, lorsque la concentration en molybdène devient trop importante dans le verre, les domaines hétérogènes grossissent et les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  (avec les cations alcalins et alcalino-terreux) forment les germes d'une nouvelle phase liquide, promoteurs de la séparation de phase observée sur les clichés MEB (Figures 1a et 1b). La cristallisation des molybdates interviendra quant à elle ultérieurement, à l'intérieur de cette phase séparée, lorsque la température aura suffisamment diminué (voir chapitre 1) [2].

Dans leurs études, Cousi [3], Magnin [2] ou encore Schuller *et al.* [13] ont montré que la séparation de phase liquide-liquide apparaissait à des températures comprises entre 960 et 1200°C selon la composition du verre<sup>3</sup>. La composition de notre verre Mo étant proche des compositions étudiées par Magnin (composition de type HTC également), il est probable que la séparation de phase observée dans le verre Mo refroidi lentement à 1°C/min (Figures 1a et 1b) apparaisse dans la même gamme de température.

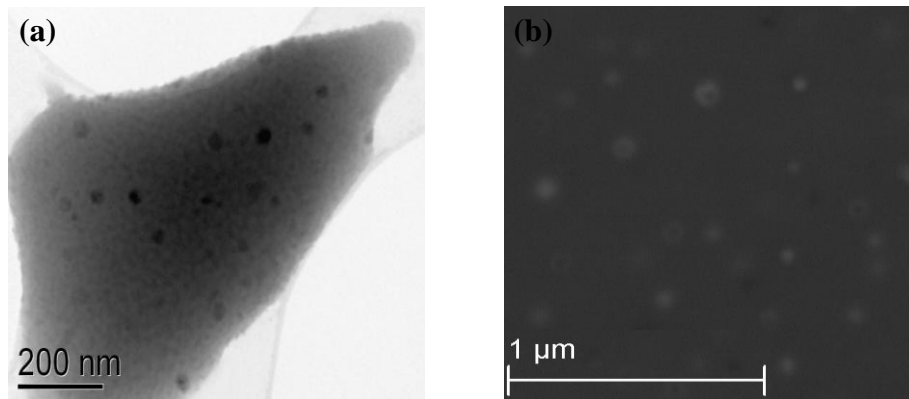
Remarque : la composition exacte des sphérules observées au MEB (Figures 1a et 1b) et des cristaux présents à l'intérieur de ces sphérules n'a pas pu être déterminée par microsonde car ces hétérogénéités sont trop petites ( $< 2\mu\text{m}$ ) pour pouvoir être analysées.

---

<sup>3</sup> Dans le cadre de l'étude de Magnin [2], la température à laquelle la séparation de phase se produit a été déterminée par viscosimétrie pour différentes compositions de verres. L'auteur a ainsi montré que la séparation de phase intervient à une température d'autant plus élevée que la concentration en  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{CaO}$  est élevée et que la concentration en  $\text{B}_2\text{O}_3$  est faible [2]. Par exemple, pour le verre de composition (% molaire) 57,87 $\text{SiO}_2$  – 20,00 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 12,23 $\text{Na}_2\text{O}$  – 7,53 $\text{CaO}$  – 2,23 $\text{MoO}_3$  – 0,13 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  la séparation de phase se produit à 960°C tandis que pour le verre de composition (% molaire) 64,76 $\text{SiO}_2$  – 10,48 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 11,06 $\text{Na}_2\text{O}$  – 11,06 $\text{CaO}$  – 2,50 $\text{MoO}_3$  – 0,15 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la séparation de phase se produit à 1100°C [2].

## 1.2. Effet de la température de croissance du traitement isotherme

Comme nous l'avons indiqué précédemment, des traitements thermiques isothermes (nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et croissance de 6 h à une température variant de 650 à  $1100^\circ\text{C}$ ) ont été réalisés à partir du verre Mo trempé, afin d'étudier les mécanismes de formation des différentes phases cristallines ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), leur domaine de cristallisation, ainsi que leurs évolutions microstructurales et structurales en fonction de la température de croissance.



**Figure 3.** Clichés MET (a) et MEB en électrons rétrodiffusés (b) du verre Mo trempé. D'après des analyses réalisées par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), le verre Mo contient des sphérules riches en molybdène qui ont été formées suite à un mécanisme de séparation de phase.

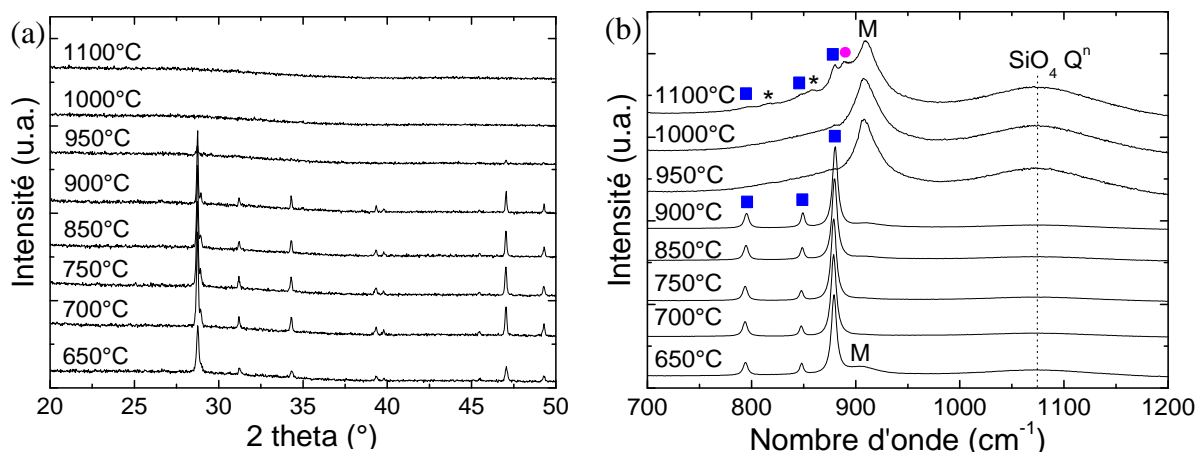
Les Figures 3a et 3b présentent les clichés MET et MEB du verre Mo trempé qui a été utilisé pour réaliser les traitements isothermes. Il apparaît que ce verre obtenu après fusion et trempé présente – tout comme le verre Mo refroidi lentement mais à bien plus petite échelle – un phénomène de séparation de phase. En effet, il est constitué de sphérules d'environ 50 nm, visibles au MET (Figure 3a) mais également au MEB (Figure 3b). Notons toutefois que le verre Mo trempé apparaît amorphe d'après des analyses réalisées par DRX et spectroscopie Raman (contrairement au verre Mo refroidi lentement).

### 1.2.1. Nature des phases formées et domaine de cristallisation

Après traitement thermique de nucléation et de croissance, le verre Mo présente une cristallisation importante sur une large gamme de température. D'après les diagrammes de rayons X (Figure 4a) et les spectres Raman (Figure 4b), la seule phase identifiée est la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$ , qui cristallise de 650 à  $950^\circ\text{C}$ . La seule exception concerne le spectre Raman de l'échantillon de verre Mo traité thermiquement à  $1100^\circ\text{C}$  (Figure 4b), qui présente les bandes de vibration associée à la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Etant donné qu'il s'agit de la température de croissance la plus élevée et que l'intensité de ces bandes de vibration est très faible par rapport à celles observées dans les autres échantillons cristallisés, nous pensons que les cristaux présents dans cet échantillon se sont formés au cours du refroidissement (c'est à dire après la sortie de l'échantillon du four), et non pas



pendant le traitement thermique. Il s'agit donc probablement d'un artefact et nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

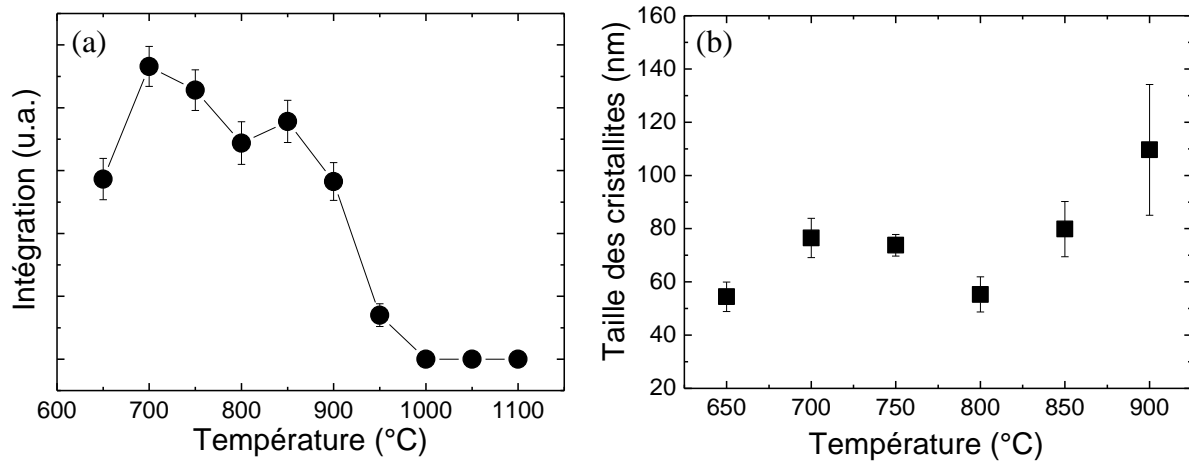


**Figure 4.** (a) Diagrammes de rayons X des échantillons de verre Mo ayant subi un double traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à une température variant de 650 à 1100°C (toutes les températures de croissance ne sont pas représentées sur la figure). Tous les pics de diffractions observés peuvent être attribués à la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$ . (b) Spectres Raman normalisés à l'intensité maximale des échantillons de verre Mo ayant subi un double traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à une température variant de 650 à 1100°C (toutes les températures de croissance ne sont pas représentées sur la figure), dans la région 700-1200  $\text{cm}^{-1}$ . L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [1]. La bande située à 905  $\text{cm}^{-1}$  (M) est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre et la bande située autour de 1050-1070  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  (unités  $Q^n$ ) dans le verre. ■ : Bandes associées aux vibrations des tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$ . ● : Bande associée aux vibrations des tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (a). \* bandes Raman associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\beta$  et  $\gamma$ ) [2].

Le domaine d'apparition de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  s'étend donc de 650 à 950°C, avec un maximum de cristallisation situé autour de 700°C (Figure 5a), ce qui est en accord avec des résultats reportés dans la littérature pour des verres de type HTC et R7T7 [2,15]. Le fait que la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ne soit pas observée dans nos échantillons de verre Mo traités thermiquement par nucléation et croissance alors qu'elle est observée dans l'échantillon de verre Mo refroidi lentement à 1°C/min peut s'expliquer par la disponibilité des ions  $\text{Na}^+$  pour s'associer aux entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  à la température considérée. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, lors du refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1300°C), la démixtion intervient à haute température ( $T > 960^\circ\text{C}$  d'après la littérature [2,3,13]) où les cations  $\text{Na}^+$  sont moins retenus par les atomes de bore<sup>4</sup> (le nombre d'unités  $\text{BO}_4$  diminue lorsque la température augmente [14]). La quantité d'ions  $\text{Na}^+$  disponibles pour se séparer avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  est donc plus élevée à haute température, ce qui justifie l'enrichissement des sphérules de phase séparée en  $\text{Na}_2\text{O}$ , et la cristallisation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . En revanche, en ce qui concerne les traitements thermiques de nucléation et de croissance présentés dans ce paragraphe, la température est plus faible (à l'exception des traitements thermiques réalisés au-delà de 1000°C). La proportion d'unités  $\text{BO}_4$  est donc légèrement plus importante, et la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  impliqués dans la compensation de charge de ces unités est par

<sup>4</sup> Les unités  $\text{BO}_4$  sont préférentiellement compensées par les ions  $\text{Na}^+$  [2,16].

conséquent plus élevée. Les ions  $\text{Na}^+$  servant de compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont donc moins nombreux, au profit des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , ceci favorisant la cristallisation de la phase  $\text{CaMoO}_4$ , au détriment de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [14]. Par ailleurs, il est important de noter que le domaine de cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  se situe en dessous de  $650^\circ\text{C}$  dans des verres aluminoborosilicatés de type HTC (voir chapitre 1) [2]. Or, dans ce travail, nous n'avons pas étudié d'échantillons traités thermiquement à des températures de croissance inférieures à  $650^\circ\text{C}$ . Nous nous situons donc toujours au dessus du domaine de cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ce qui peut également expliquer pourquoi nous n'observons jamais la cristallisation de cette phase.



**Figure 5.** Caractérisation des cristaux de powellite  $\text{CaMoO}_4$  formés dans les échantillons de verre Mo ayant subi un double traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à une température variant de 650 à  $1100^\circ\text{C}$ . (a) Intégration du pic de diffraction de la powellite situé à  $2\theta = 47,1^\circ$  (plan 204). Ce pic a été choisi à la base pour étudier des compositions de verre contenant à la fois du néodyme et du molybdène, car c'est un des seuls pics de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  qui ne se chevauche pas avec un pic de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Par la suite et dans un souci de cohérence, ce pic a été choisi pour toutes les compositions, y compris celles qui ne contiennent pas de néodyme, comme c'est le cas ici. (b) Evolution de la taille moyenne des cristallites de  $\text{CaMoO}_4$  (moyenne réalisée sur différents plans hkl correspondant à des pics de diffraction isolés et d'intensité relative élevée) obtenues par la formule de Scherrer (voir équation 1). Pour une même température de croissance, la taille des cristallites obtenue pour les différents plans hkl considérés est assez similaire (moins de 10 nm d'écart, sauf pour l'échantillon traité à  $900^\circ\text{C}$ , où l'écart peut aller jusqu'à 40 nm), ce qui signifie que les cristaux de powellite formés dans le verre ont des dimensions isotropes.

### 1.2.2. Evolution de la taille des cristallites

La diffraction des rayons X nous a également permis de déterminer la taille des cristallites<sup>5</sup> présentes dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement (Figure 5b). Elle a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer définie par l'expression :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (1)$$

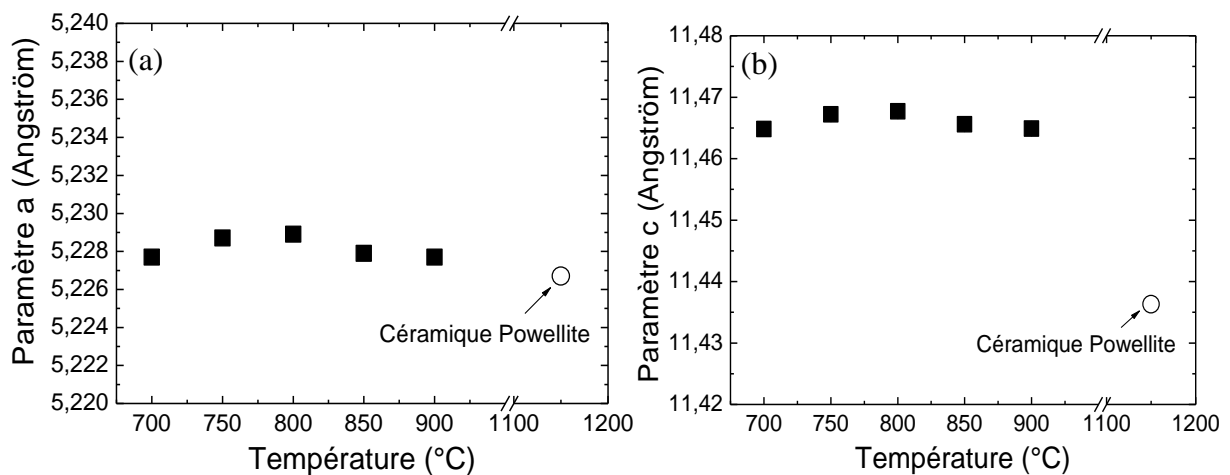
<sup>5</sup> La taille apparente des cristaux peut être reliée à la largeur intégrale des raies de diffraction, si les dimensions caractéristiques sont nanométriques (plus la taille est élevée, plus son effet sur la distribution d'intensité est faible).

Où  $D$  correspond à la taille des cristallites (en nm) dans la direction perpendiculaire au plan  $hkl$  diffractant,  $\lambda$  la longueur d'onde du cuivre (0,154056 nm pour la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre),  $k$  le facteur de forme ( $k = 0,9$ ),  $\beta_D$  la largeur à mi-hauteur corrigée de la contribution instrumentale (en radian) et  $\theta$  l'angle de diffraction (en radian).

D'après la Figure 5b, il apparaît que la taille des cristallites augmente de façon significative à partir de 800°C. En effet, à 650°C, la taille moyenne des cristallites se situe autour de 50 nm. Cette taille n'évolue pas ou peu de 650 à 800°C. En revanche, au-delà de 800°C, la taille moyenne des cristallites augmente de façon significative pour atteindre une taille d'environ 110 nm à 900°C.

### 1.2.3. Evolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  des cristaux de powellite formés dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement ont été déterminés à partir des diagrammes de rayons X, en utilisant la méthode d'affinement de profil par contrainte de maille (Figures 6a et 6b). Ces paramètres varient peu avec la température de croissance, ce qui suggère qu'il n'y a pas d'effet de réarrangement activé thermiquement au sein de la structure et que la composition des cristaux de powellite n'évolue pas avec la température de croissance.



**Figure 6.** Paramètres de maille de la phase powellite formée dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement en fonction de la température de croissance. (a) paramètre  $a = b$ , (b) paramètre  $c$ . Les paramètres obtenus pour la céramique powellite  $\text{CaMoO}_4$  synthétisée dans ce travail de thèse (voir chapitre 2) sont également représentés (avec  $a = b = 5,227 \text{ \AA}$  et  $c = 11,436 \text{ \AA}$ ). Notons que les paramètres de maille ont été déterminés uniquement pour les échantillons où les diffractogrammes présentent des pics de diffraction d'intensité suffisante pour assurer un bon affinement. Les diagrammes de rayons X des échantillons traités à 650 et 950°C n'ont donc pas été affinés (voir Figure 4).

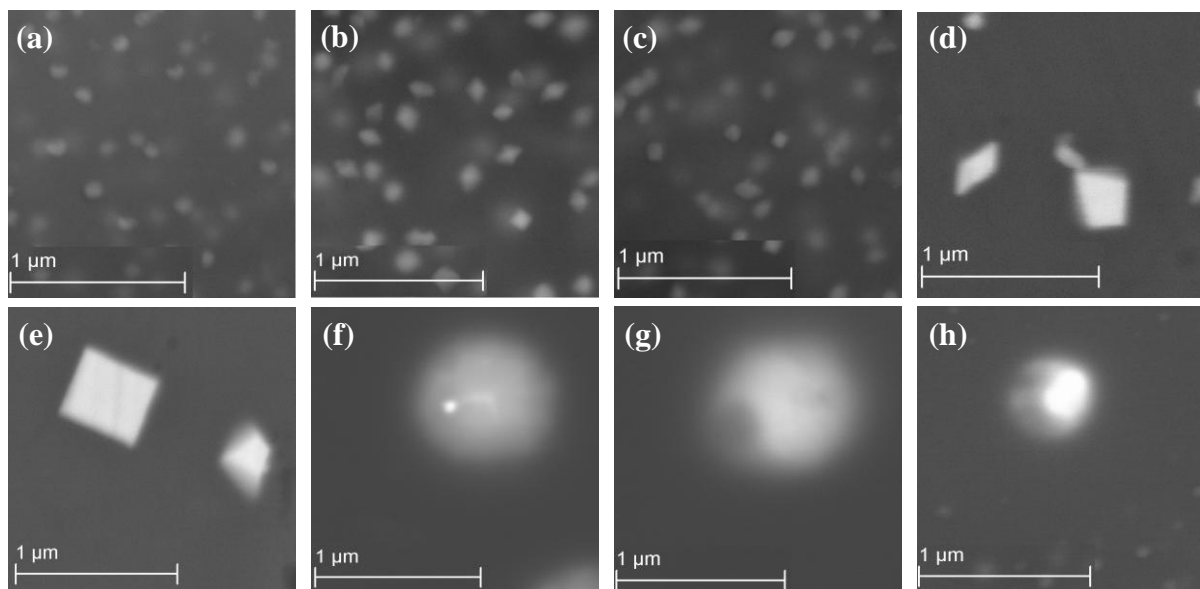
Le paramètre  $a$  est conforme à la valeur obtenue pour la céramique powellite synthétisée dans ce travail de thèse ( $a = 5,227 \text{ \AA}$ ) et également avec des résultats reportés dans la littérature ( $5,212 \text{ \AA} < a < 5,226 \text{ \AA}$ ) [17-21]. En revanche, le paramètre  $c$  est plus élevé de  $0,03 \text{ \AA}$  par

rapport à notre céramique powellite ( $c = 11,436 \text{ \AA}$ ) et aux résultats de la littérature ( $11,42 \text{ \AA} < c < 11,44 \text{ \AA}$ ) [17-21].

Achary *et al.* ont étudié la dilatation des paramètres de maille de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  par DRX in situ en température, dans la gamme 25-1000°C [22]. Ces auteurs ont ainsi montré que dans cette gamme de température, les coefficients de dilatation linéiques de la powellite selon les axes  $a$  et  $c$  sont respectivement de  $13,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  et  $22,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , ce qui est confirmé par d'autres études reportées dans la littérature [23,24]. La dilatation selon l'axe  $c$  est donc nettement plus importante que celle observée selon l'axe  $a$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que la dilatation de la phase  $\text{CaMoO}_4$  de structure scheelite (voir chapitre 1) est principalement gouvernée par la dilatation de la liaison  $\text{Ca-O}^6$  et donc par la variation de volume des polyèdres  $\text{CaO}_8$  qui sont connectés entre eux le long de l'axe  $c$  [22]. Ainsi, en tenant compte des résultats d'Achary *et al.*, il est probable que dans notre cas, les traitements thermiques réalisés engendrent une dilatation des cristaux de powellite préférentiellement selon l'axe  $c$  avec la température. Cette dilatation serait alors partiellement maintenue dans nos échantillons après la trempe, à cause de la matrice vitreuse englobante.

#### 1.2.4. Evolution de la microstructure des cristaux

Des observations MEB ont également été réalisées sur les différents échantillons de verre Mo traités thermiquement. Les clichés sont présentés dans la Figure 7.



**Figure 7.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verre Mo traités thermiquement pour des températures de croissance variant de 650 à 1100°C. (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, (d) 850°C, (e) 900°C, (f) 950°C, (g) 1000°C, (h) 1100°C. La composition des hétérogénéités observées n'a pas pu être déterminée par microsonde à cause de leur taille trop petite pour pouvoir être analysée. En revanche, les analyses EDX ont montré que toutes les hétérogénéités présentées sur ces figures (cristaux à facette et sphérules) sont riches en molybdène.

<sup>6</sup> Les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  restent relativement rigides sous l'effet de la température et de la pression [19].

Il apparaît que la powellite cristallise de façon uniforme dans l'ensemble de la masse des échantillons. Des cristaux à facettes (bipyramide à base carrée), morphologie caractéristique des cristaux de powellite  $\text{CaMoO}_4$  [3,15,21], sont observés pour des températures comprises entre 650 et 900°C (Figures 7a-e), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman (Figures 4 et 5a) et avec les résultats reportés dans la littérature [15]. Cependant, nous n'observons pas d'évolution de la morphologie de nos cristaux avec la température de croissance, contrairement à ce qui a été observé par Orhac [15] et Li *et al.*<sup>7</sup> [25]. Cette différence provient très certainement de la composition des verres, qui peut fortement modifier la viscosité du liquide surfondu ainsi que la diffusion des espèces. Orhac [15] et Li *et al.* [25] ont étudié le comportement en cristallisation de verres nucléaires complexes, contenant de nombreux oxydes. Les problèmes de diffusion devaient donc être certainement plus importants, notamment pour les basses températures où la viscosité était élevée, ce qui peut expliquer les morphologies dendritiques observées dans leur cas.

Les cristaux de powellite observés sont très petits ( $< 1 \mu\text{m}$ ), surtout à basse température. Puis, lorsque la température de croissance augmente, la taille des cristaux augmente (essentiellement à partir de 850°C, Figure 7d) et leur nombre par unité de volume diminue. Ces résultats sont donc en bon accord avec l'évolution de la taille moyenne des cristallites (Figure 5b) calculée à partir de la formule de Scherrer (Equation 1) et traduisent vraisemblablement un mûrissement d'Ostwald (dont la force motrice est la réduction de l'énergie interfaciale liquide surfondu – cristaux). Néanmoins, il est important de noter que les cristaux observés au MEB apparaissent plus gros que la taille des cristallites obtenue par la formule de Scherrer. Ce résultat n'est pas surprenant car cette formule donne accès à la taille des cristallites (des domaines cohérents) et non pas à la taille des cristaux, ces derniers pouvant contenir plusieurs cristallites.

A partir de 950°C, la morphologie des hétérogénéités change dans les échantillons (Figures 7f-h). En effet, à partir de cette température, nous n'observons plus de cristaux à facettes mais des sphérules d'environ 500 nm-1  $\mu\text{m}$  de diamètre, également riches en molybdène (d'après des analyses EDX). Or, d'après les diagrammes de rayons X et les spectres Raman (Figures 4 et 5a), la powellite  $\text{CaMoO}_4$  n'est quasiment plus détectable à 950°C et est totalement absente à partir de 1000°C. Ceci signifie donc que les sphérules observées sont essentiellement amorphes et qu'il s'agit d'un phénomène de séparation de phase sans cristallisation.

**Remarque :** il est intéressant de noter que les sphérules observées dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement entre 950 et 1100°C ne présentent pas d'hétérogénéités comme celles que nous avons pu observer dans les sphérules du verre Mo refroidi lentement à

---

<sup>7</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, Orhac [15] a étudié une version inactive du verre R7T7 traité thermiquement (contenant 0,85 % molaires en  $\text{MoO}_3$ ) à différentes températures et différents temps. Il a ainsi montré que la phase  $\text{CaMoO}_4$  présente une microstructure dendritique de 630 à 810°C et une microstructure dipyramidale de 810 à 880°C (pour les temps courts). Quant à Li *et al.* [25], ils ont également réalisé des traitements thermiques à différentes températures sur un verre nucléaire borosilicaté et ils ont obtenu des résultats similaires à ceux d'Orhac à savoir que la powellite  $\text{CaMoO}_4$  présente une morphologie dendritique entre 580 et 780°C et une morphologie dipyramidale entre 780 et 850°C.

1°C/min de 1300°C à la température ambiante (Figure 1), qui sont par ailleurs bien plus grosses. Cette différence confirme le caractère amorphe des sphérules obtenues lors des traitements thermiques de nucléation et croissance. Cependant, il est apparu que certaines sphérules peuvent contenir une hétérogénéité en leur sein (petit point blanc visible à l'intérieur de la sphérule sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés, Figure 7f). D'après les analyses EDX, ces hétérogénéités sont des particules d'or, qui proviennent du creuset en platine-or dans lequel a été réalisé le traitement thermique<sup>8</sup>. Des traitements thermiques réalisés dans des creusets en platine pur nous ont néanmoins permis de montrer que ces particules d'or n'ont aucun impact sur la cristallisation et la séparation de phase des molybdates dans nos verres.

#### 1.2.5. Mécanisme de cristallisation de la powellite $\text{CaMoO}_4$ dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement par nucléation et croissance

Afin de comprendre les mécanismes de séparation de phase et de cristallisation des molybdates (de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  dans notre cas) qui se produisent dans nos échantillons de verre en fonction de la température de croissance, nous devons considérer le fait que le verre Mo obtenu après fusion et trempe est déjà légèrement démixé (Figures 3a et 3b). Par conséquent, il est fort probable que cette séparation de phase initiale soit le phénomène précurseur de la cristallisation de la powellite dans nos échantillons traités thermiquement (sites de nucléation). En effet, pour des températures de croissance variant de 650 à 900°C, la powellite  $\text{CaMoO}_4$  peut cristalliser. Cette phase consomme vraisemblablement l'ensemble du molybdène, calcium et oxygène présent initialement dans les sphérules, de telle sorte qu'il n'est plus possible de voir la trace de la séparation de phase initiale. Celle-ci a donc probablement servi de site de nucléation hétérogène pour la cristallisation de la powellite (Figures 7a-e). Cependant, pour les températures de croissance plus élevées ( $T > 950^\circ\text{C}$ ) la powellite n'est plus stable thermiquement dans la fonte [2]. La séparation de phase, présente initialement dans le verre Mo trempé, apparaît alors nettement sous forme de sphérules qui ont grossi par mûrissement d'Ostwald lors du traitement thermique (Figures 7f-h).

*Remarque* : il est intéressant de noter qu'à la température de 1100°C, la séparation de phase est toujours observée (Figure 7h), ce qui signifie qu'on se situe encore en dessous du dôme de démixtion (sinon, les particules se seraient dissoutes lors du traitement thermique). Cependant, d'après les résultats reportés dans la littérature par Magnin [2] sur des verres de compositions proches de celle du verre Mo, la température de disparition de la séparation de phase (ou d'apparition, lorsqu'on descend en température) se situe entre 960 et 1100°C selon la composition du verre (voir § 1.1.). A 1100°C, nous nous situons donc probablement à la limite de la disparition de la séparation de phase dans notre verre.

---

<sup>8</sup> Les creusets en platine-or présentent une mouillabilité beaucoup plus faible que les creusets en platine pur. Dans ce travail de thèse, nous avons donc utilisé des creusets en platine-or afin de faciliter le démoulage du verre après traitement thermique.

### 1.3. Discussion sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates

D'après les résultats présentés ci-dessus sur le verre Mo refroidi lentement à 1°C/min et sur les échantillons de verre Mo traités thermiquement à différentes températures de croissance, il apparaît que le type de traitement thermique réalisé (descente en température depuis l'état fondu ou montée en température depuis l'état vitreux) ait une influence significative sur la microstructure du matériau final obtenu. Pour autant, les mécanismes de séparation de phase et de cristallisation mis en jeu se révèlent être similaires dans les deux cas. Le Tableau 1 présente un récapitulatif des observations réalisées pour les différents échantillons étudiés.

Verre Mo	refroidissement lent à 1°C/min	Traitement thermique de nucléation et de croissance
Nature des phases cristallines formées	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , CaMoO <sub>4</sub>	CaMoO <sub>4</sub>
Microstructure des hétérogénéités	Sphérules (qui contiennent Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> et CaMoO <sub>4</sub> )	T < 900°C → Bipyramide à base carrée T > 900°C → Sphérules amorphes

**Tableau 1.** Tableau récapitulatif des phases cristallines formées et de leur microstructure dans le verre Mo refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante et dans les échantillons de verre Mo traités thermiquement à différentes températures de croissance.

Il apparaît ainsi que **lorsque le verre subit une descente lente en température depuis l'état fondu, le mécanisme qui va contrôler la microstructure du matériau final est la séparation de phase**, qui est rapide à haute température. Dans ce cas, la fonte est refroidie lentement et les sphérules de phase séparée ont le temps de croître et de mûrir avant que la température du verre ne se situe dans le domaine de cristallisation des molybdates. Lorsque la température continue de diminuer, **les molybdates cristallisent alors à l'intérieur des sphérules de phase séparée**, de telle sorte que la morphologie des hétérogénéités présentes dans le verre n'évolue pas (Figure 1).

**Lorsque le verre subi un traitement thermique de nucléation et de croissance, le mécanisme qui contrôle la microstructure du matériau final à basse température (entre 650 et 950°C) est la cristallisation des molybdates** et de CaMoO<sub>4</sub> en particulier (Figures 7a-e), **tandis que le mécanisme qui contrôle la microstructure du matériau final à haute température (> 950°C) est la séparation de phase** (Figures 7f-h). En effet, pour des températures inférieures à 950°C, la powellite cristallise de façon uniforme dans la masse des échantillons, grâce à la micro-séparation de phase présente initialement dans le verre trempé (Figure 3) et qui sert de site de nucléation hétérogène pour la cristallisation de CaMoO<sub>4</sub>. Dans ce cas, les cristaux croissent à partir de ces sites de nucléation et les dépassent en taille. Lorsque la température est supérieure à 950°C, la phase powellite n'est plus stable et n'est donc plus formée. Seules des sphérules de phase séparée sont alors observées, qui sont similaires à celles obtenues dans le verre Mo refroidi lentement à 1°C/min. Notons cependant

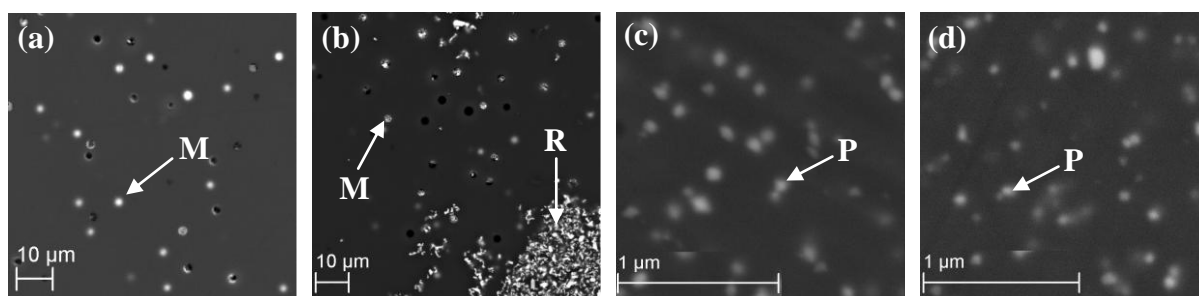
que ces sphérules sont plus petites et ne présentent pas de cristallisation des molybdates en leur sein, car le verre est trempé suite au traitement thermique (voir chapitre 2).

**Ainsi, l'étude des échantillons de verre Mo traités thermiquement en nucléation et croissance révèle des domaines de cristallisation et de séparation de phase qui sont en parfaite adéquation avec les résultats obtenus pour le verre Mo refroidi lentement à 1°C/min.** Ce type d'étude peut donc aider à la compréhension et à l'interprétation des mécanismes réels mis en jeu dans les verres nucléaires.

#### 1.4. Effet des platinoïdes sur la cristallisation des molybdates

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 de cette partie de la thèse, plusieurs auteurs ont mis en évidence le fait que les platinoïdes servent de catalyseurs à la cristallisation des différentes phases susceptibles de se former dans les verres nucléaires borosilicatés ( $\text{CaMoO}_4$  en particulier), en jouant le rôle d'agent nucléant [15,26-28]. Afin de savoir si les platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  dans notre cas) exacerbent également la cristallisation des molybdates dans notre verre, nous avons comparé le verre Mo étudié ci-dessus avec le verre MoRu (voir sa composition dans le tableau 1 du chapitre 2), après refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante et après traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 30 h à 750°C (qui est une température où la powellite  $\text{CaMoO}_4$  cristallise de façon consécutive, Figure 5a).

Les Figures 8a et 8b permettent de comparer les clichés MEB du verre Mo et du verre MoRu refroidis lentement à 1°C/min.



**Figure 8.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de verres Mo (a) et MoRu (b) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante et des échantillons de verres Mo (c) et MoRu (d) ayant subi un traitement de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 30 h à 750°C. M : sphérules de molybdates cristallisées ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ); R : particules de  $\text{RuO}_2$  regroupées en amas ; P : Powellite  $\text{CaMoO}_4$ . Sur le cliché MEB de l'échantillon de verre MoRu traité thermiquement par nucléation et croissance (Figure 8d), les particules de  $\text{RuO}_2$  ne sont pas visibles car le grandissement est trop important. Notons qu'elles se regroupent en amas, de la même façon que pour l'échantillon MoRu refroidi lentement à 1°C/min (Figure 8b).

Les deux clichés sont très similaires en ce qui concerne la séparation de la phase riche en molybdène. En effet, la seule différence observée entre les échantillons de verres Mo et MoRu refroidis lentement à 1°C/min concerne la présence de  $\text{RuO}_2$ , principalement sous forme d'amas (Figure 8b). Cependant, même au voisinage de ces amas, aucune exaltation de la



séparation de phase n'est observée. Cela signifie donc que la présence de **RuO<sub>2</sub> n'influence pas la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation des molybdates dans notre système.**

En ce qui concerne les échantillons de verres Mo et MoRu ayant subi un traitement thermique de nucléation et de croissance<sup>9</sup> (Figures 8c et 8d respectivement), la même observation peut être faite à savoir que les platinoïdes ne semblent pas exacerber la cristallisation de la powellite dans notre verre. Ces résultats sont donc contradictoires avec ceux reportés dans la littérature [15,26-28]. Ceci peut s'expliquer facilement par le fait que dans notre étude, les molybdates cristallisent toujours à partir d'une séparation de phase (riche en molybdène) initiale (Figure 3), ce qui n'était pas le cas dans les verres étudiés par Orhac [15] et Jacquet-Francillon [26] par exemple. En effet dans notre cas, lors du refroidissement lent à 1°C/min, les molybdates (CaMoO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) vont cristalliser à l'intérieur des sphérules de phase séparée. Les platinoïdes, qui sont insolubles dans le verre, ne peuvent donc pas jouer le rôle d'agent nucléant pour les molybdates dans ce cas.

De la même façon, dans le cas des verres traités thermiquement par nucléation et croissance, les molybdates (CaMoO<sub>4</sub> seul dans notre étude) vont cristalliser à partir des sphérules de phase séparée présentes dans le verre Mo trempé (ou MoRu trempé). Ces sphérules agiraient donc préférentiellement comme agent nucléant pour la cristallisation des molybdates par rapport aux platinoïdes. Or, dans les études d'Orhac [15] et de Jacquet-Francillon [26], la concentration en oxyde de molybdène était beaucoup plus faible que dans notre étude<sup>10</sup>. Les verres trempés qui ont été utilisés pour réaliser les traitements thermiques étaient par conséquent bien homogènes, sans séparation de phase. Les platinoïdes étaient donc les seuls agents nucléants présents dans le verre, ce qui peut expliquer leur effet important sur la cristallisation de CaMoO<sub>4</sub> (voir Figure 21, chapitre 1) [15,26]. Cette explication est probablement également valable pour les études de Mitamura *et al.* [27] et Rose *et al.* [28]. Cependant, ces auteurs ne précisent pas dans leurs études si leurs verres sont bien homogènes avant de réaliser le traitement thermique.

Par ailleurs, toutes les études reportées dans la littérature [15,26-28] portent sur des verres plus complexes que ceux étudiés dans ce travail de thèse. Il est donc également possible que le molybdène ait moins tendance à se séparer du réseau vitreux dans les compositions plus complexes (notamment avec la présence de terres rares comme nous le verrons dans le chapitre suivant).

Ainsi, il est probable que si le verre initial que nous avons utilisé ici pour faire nos traitements thermiques n'était pas d'ores et déjà démixé (à cause de la forte concentration en MoO<sub>3</sub> et de

---

<sup>9</sup> Il est intéressant de noter que l'échantillon de verre Mo traité thermiquement à 750°C pendant 30 h (Figure 8c) ne présente pas des cristaux de powellite de taille supérieure à celle des cristaux de powellite observé dans le même échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 6 h (Figure 7c). Cela signifie donc que la croissance de la powellite a été rapide dans les 6 premières heures du traitement thermique, suite à quoi elle n'évolue plus.

<sup>10</sup> La concentration en oxyde de molybdène dans leurs verres (de type R7T7) se situe autour de 0,85 % molaire [15,26]. Dans nos verres Mo et MoRu, la concentration en oxyde de molybdène est nettement supérieure (1,50 % molaires), ce qui explique que le molybdène se sépare plus facilement du réseau vitreux dans nos compositions.

la simplicité du système), nous aurions vu un effet des platinoïdes similaire à celui reporté dans la littérature [15,26-28]. Cependant, il est intéressant de noter que **dès lors qu'un phénomène de séparation de phase apparaît, les platinoïdes n'ont plus un rôle aussi important sur la cristallisation des molybdates.**

## **2. Etude de la cristallisation de l'apatite silicatée dans un verre aluminoborosilicaté riche en oxyde de néodyme**

Après avoir étudié la cristallisation des molybdates dans le verre Mo, nous nous intéressons désormais à la cristallisation de l'apatite silicatée ( $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) dans le verre Nd qui ne contient pas d'oxyde de molybdène (voir sa composition dans le Tableau 1 du chapitre 2). Ainsi, de la même façon que dans la partie précédente, les échantillons de verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et traités thermiquement par nucléation (2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et croissance (6 h à des températures variant de 650 à  $1100^\circ\text{C}$ ) ont été étudiés et comparés afin d'avoir un bon aperçu de la diversité des structures et microstructures de la phase apatite susceptible de se former dans les verres HTC. L'effet des platinoïdes sur la cristallisation de l'apatite est également abordé dans cette partie.

*Remarque* : dans le verre Nd, la concentration en oxyde de néodyme (qui simule l'ensemble des terres rares et actinides) est supérieure à la concentration réelle contenue dans le verre HTC à 22,5% massiques (3,59 % molaires contre 2,03<sup>11</sup> % molaires respectivement). Il est donc important de noter que la cristallisation de l'apatite sera fortement exacerbée dans notre étude (du fait de la plus grande concentration en néodyme) par rapport à ce qu'elle est dans le verre HTC réel.

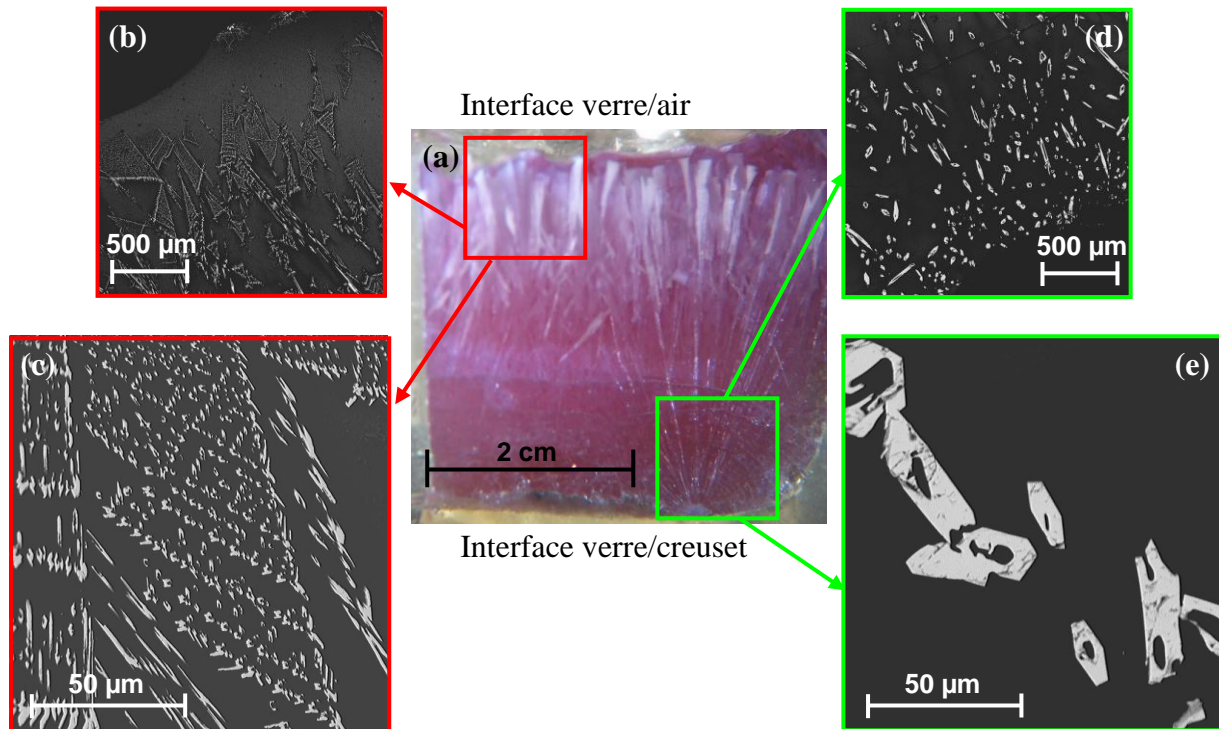
### ***2.1. Description microstructurale et structurale du verre Nd refroidi lentement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu***

La Figure 9 présente une micrographie prise à la loupe binoculaire et des clichés MEB du verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Contrairement aux observations réalisées sur le verre Mo refroidi lentement dans les mêmes conditions (Figure 1), les hétérogénéités qui se forment ici ne sont pas réparties de façon uniforme dans l'ensemble de la masse de l'échantillon. La cristallisation de l'apatite (seule phase identifiée par DRX) est donc fortement inhomogène. En effet, la micrographie obtenue à la loupe binoculaire (Figure 9a) met nettement en évidence le fait que la cristallisation est différente dans le haut et dans le bas de l'échantillon récupéré après extraction du creuset en platine-or.

---

<sup>11</sup> Le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA, qui a servi de point de départ pour le choix des compositions de verres simplifiés étudiés dans ce travail de thèse, possède une concentration totale en oxyde de terres rares (Nd + La + Ce + Pr) de 2,03 % molaires (voir Tableau 4, chapitre 1).

Dans le haut de l'échantillon (proche de l'interface verre/air), les clichés MEB (Figures 9b et 9c) révèlent que les cristaux d'apatite sont très petits (quelques  $\mu\text{m}$ ). Ils ont une forme d'hexagones creux (fer à cheval en section) et semblent se développer suivant une croissance sphérolitique<sup>12</sup> (Figures 9a et 9b). Dans le bas de l'échantillon (proche de l'interface verre/creuset), les cristaux d'apatite sont beaucoup plus gros (environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  de long) (Figures 9d et 9e). Ils ont toujours la même forme caractéristique, des tubes hexagonaux creux, mais ne présentent plus de microstructure locale de type sphérolitique.



**Figure 9.** (a) Micrographie (à la loupe binoculaire) et clichés MEB en électrons rétrodiffusés (b, c, d, e) du verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Les clichés b et c correspondent aux cristaux situés dans le haut de l'échantillon, proche de l'interface verre/air, tandis que les clichés d et e correspondent aux cristaux situés dans le bas de l'échantillon, proche de l'interface verre/creuset. Les différentes zones de l'échantillon ont été observées suivant une coupe verticale.

Il semble donc que les cristaux du haut de l'échantillon (Figures 9b et 9c) aient pour origine les cristaux du bas de l'échantillon (Figures 9d et 9e). Nous proposons qu'au début du refroidissement lent, un nombre limité de cristaux aurait nucléé au fond du creuset et aurait ensuite cru en direction du haut de l'échantillon, avec une microstructure bien nette au départ en raison de la viscosité faible du liquide surfondu à haute température. Puis, lorsque la température aurait diminué au cours du refroidissement, la viscosité ayant augmenté, la croissance des cristaux d'apatite serait devenue plus difficile. Ceci pourrait expliquer la microstructure de type sphérolitique observée pour les cristaux situés dans le haut de

<sup>12</sup> Une morphologie sphérolitique correspond à un agrégat de cristaux qui croissent sous forme de filaments à partir d'un même centre commun, les cristaux étant faiblement désorientés les uns par rapports aux autres [29]. Elle se rencontre parfois dans les verres et se manifeste le plus souvent lorsque la viscosité du milieu est élevée et lorsque la composition de la matrice est différente de celle du cristal en croissance (ce qui est le cas pour l'apatite) [30,31].

l'échantillon. Notons toutefois que nous ignorons la raison pour laquelle les cristaux d'apatite auraient préférentiellement nucléé dans le bas de l'échantillon à haute température<sup>13</sup>.

En ce qui concerne la composition des cristaux d'apatite formés au cours du refroidissement de la fonte, elle a pu être déterminée par microsonde pour les plus gros d'entre eux situés dans le bas de l'échantillon (Tableau 2). Il s'avère que l'apatite qui cristallise lors du refroidissement lent présente un excès de calcium. Sa composition est donc du type  $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$  (le rapport Nd/Ca est plus faible que pour l'apatite stoechiométrique). Cependant, il n'est pas possible de proposer une formule exacte à partir de ces données, car les cristaux d'apatite sont également appauvris en  $\text{SiO}_2$ , et cela n'est pas pris en compte dans la formule. Ce défaut en silicium pourrait être dû à la présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la composition de l'apatite, comme cela a déjà été observé par plusieurs auteurs [33-36]. Cependant, les analyses microsonde que nous avons réalisées n'ont révélé aucune trace de ces éléments dans la composition de l'apatite.

Par ailleurs, les paramètres de maille (Tableau 2) que nous avons déterminés à partir du diagramme de rayons X de l'échantillon de verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (par affinement de profil par contrainte de maille) sont proches de ceux répertoriés dans la littérature pour une apatite stoechiométrique<sup>14</sup> [32]. La différence observée au niveau de la composition obtenue par microsonde est donc difficile à interpréter.

		Apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Apatite dans le verre Nd
<b>Composition (% molaire)</b>	$\text{SiO}_2$	50	47,1
	CaO	16,7	20,3
	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	33,3	32,6
	Nd/Ca	4,00	3,2
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	$a = b$	9,5291	9,5275
	$c$	7,0222	7,0206

**Tableau 2.** Comparaison de la composition molaire et des paramètres de maille d'une apatite stoechiométrique  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [32] et de l'apatite formée dans le fond de l'échantillon de verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante (composition déterminée par microsonde électronique en mode faisceau focalisé).

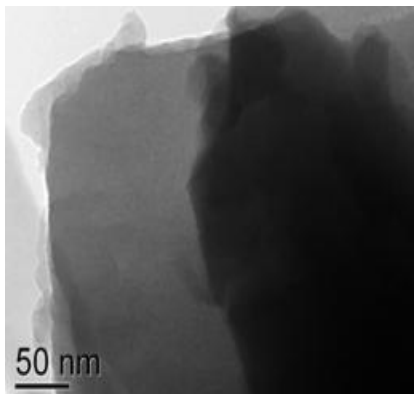
**Remarque :** notons qu'il est fort probable que les cristaux présents dans le haut de l'échantillon (Figures 9b et 9c), que nous n'avons pas pu analyser par microsonde car trop petits, possèdent une composition différente de celle des cristaux présents dans le bas de l'échantillon que nous avons analysé.

<sup>13</sup> Une sédimentation des cristaux d'apatite initialement formés dans la masse du liquide surfondu n'est pas envisageable pour expliquer la cristallisation préférentielle que nous observons à partir du bas du creuset. En effet, en appliquant la loi de Stokes, il apparaît que la vitesse de chute d'une particule (cristal d'apatite) formée dans un liquide surfondu possédant une viscosité d'environ 100 Pa.s (verre en fusion à  $1000^\circ\text{C}$  environ) serait beaucoup trop faible pour que les particules aient pu sédimenter au fond du creuset.

<sup>14</sup> Notons que ces paramètres de maille correspondent à une moyenne sur l'ensemble des cristaux d'apatite présents dans l'échantillon de verre Nd (et non pas simplement sur les cristaux situés au fond de l'échantillon).

## 2.2. Effet de la température de croissance du traitement isotherme

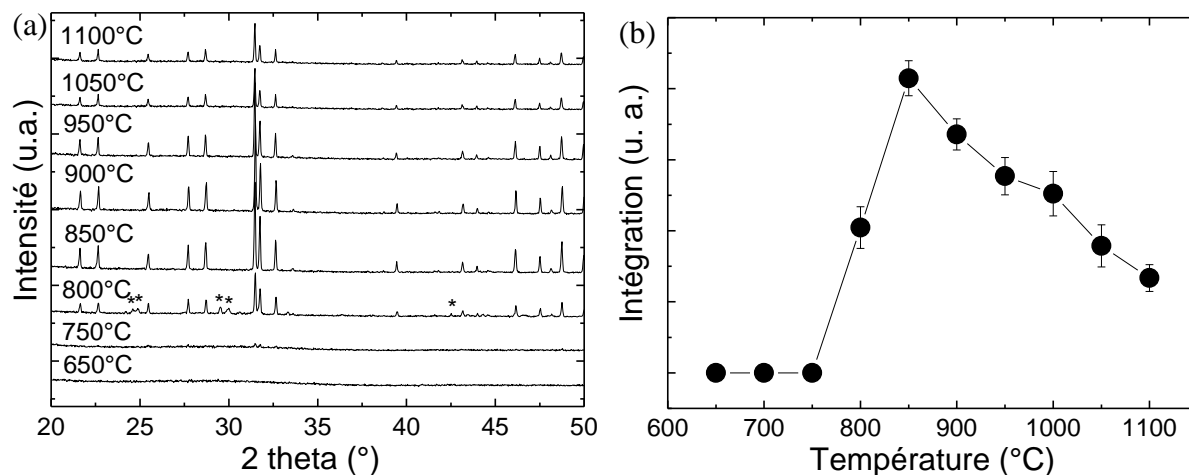
Afin de suivre précisément les mécanismes de cristallisation qui apparaissent dans le verre Nd en fonction de la température, nous avons étudié les différents échantillons de verre Nd traités thermiquement par nucléation et croissance. Ces traitements ont été réalisés à partir du verre Nd obtenu après fusion et trempe, et dont le cliché MET est présenté dans la Figure 10.



**Figure 10.** Cliché MET du verre Nd trempé. Ce verre est totalement homogène. La zone plus sombre sur la droite de l'image correspond à un recouvrement de plusieurs éclats de verre.

Il apparaît ainsi que le verre Nd trempé est totalement homogène, sans aucun phénomène de séparation de phase ou de cristallisation (contrairement au verre Mo trempé présenté plus haut, Figure 3).

### 2.2.1. Nature des phases formées et domaine de cristallisation

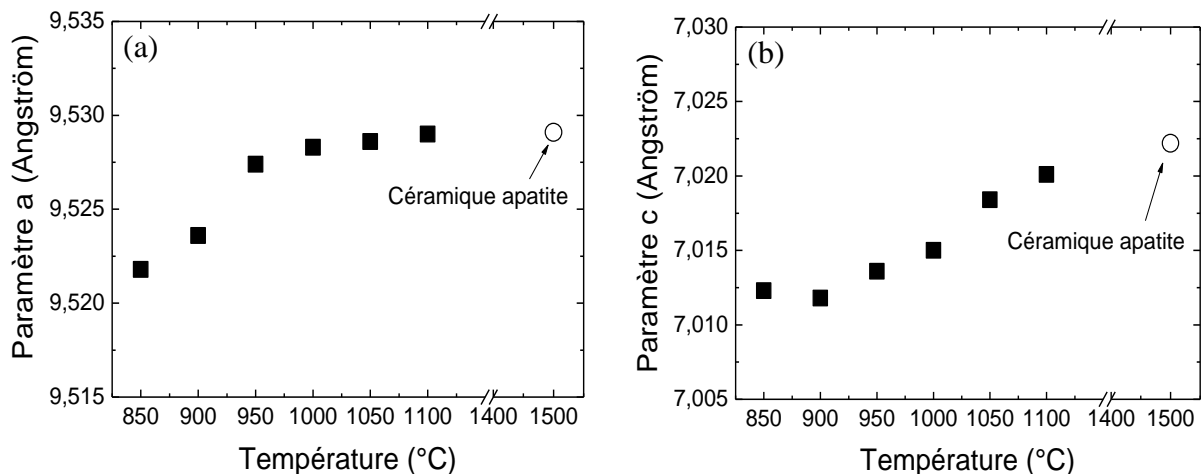


**Figure 11.** (a) Diagrammes de rayons X des échantillons de verre Nd ayant subi un double traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à une température variant de 650 à 1100°C (toutes les températures de croissance ne sont pas représentées sur la figure). Tous les pics de diffractions observés peuvent être attribués à la phase apatite, à l'exception des pics de diffraction notés \* (observés uniquement à 800°C), qui correspondent à une phase non identifiée. (b) Intégration du pic de diffraction de l'apatite situé à  $2\theta = 46,04^\circ$ , dans les échantillons de verre Nd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à une température variant de 650 à 1100°C. Ce pic a été choisi dans un souci de cohérence avec les expériences réalisées par DRX in situ en température sur la région  $45-48^\circ 2\theta$  (voir chapitre 2).

Après traitement thermique de nucléation et de croissance, les diagrammes de rayons X (Figure 11a) indiquent que les échantillons de verre Nd cristallisent sous forme d'apatite entre 800 et 1100°C (qui est la température maximale utilisée pour nos traitements de croissance). Un maximum de cristallisation semble être atteint à 850°C (Figure 11b).

### 2.2.2. Evolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille de l'apatite présente dans les différents échantillons ont été déterminés à partir des diagrammes de rayons X, en utilisant la méthode d'affinement de profil par contrainte de maille. Les résultats sont présentés dans les Figures 12a et 12b.



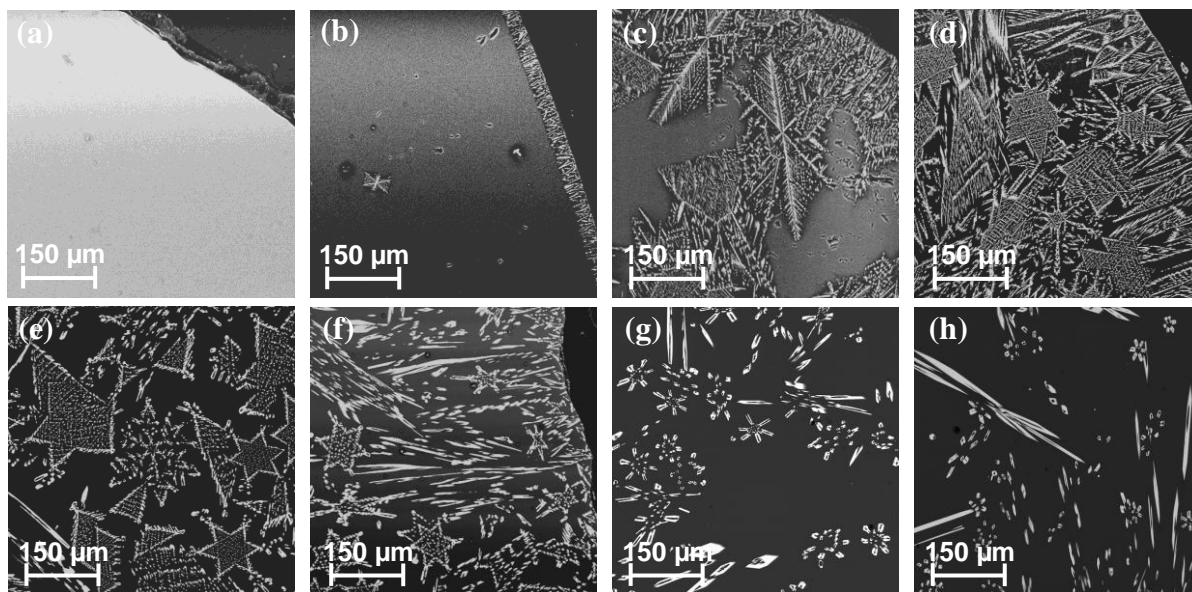
**Figure 12.** Paramètres de maille de la phase apatite dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement en fonction de la température de croissance. (a) paramètre  $a = b$ , (b) paramètre  $c$ . Les paramètres obtenus pour la céramique apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (préparée à 1500°C) sont également présentés sur les Figures 12a et 12b (avec  $a = b = 9,529 \text{ \AA}$  et  $c = 7,022 \text{ \AA}$ ). Notons que les paramètres de maille ont été déterminés uniquement pour les échantillons où les diffractogrammes présentent des pics de diffraction d'intensité suffisante pour assurer un bon affinement. Le diagramme de rayons X de l'échantillon traité à 800°C n'a donc pas été affiné (voir Figure 11).

Il apparaît que les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent avec la température de traitement et se rapprochent progressivement des paramètres de maille de l'apatite stoechiométrique de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (préparée à  $T = 1500^\circ\text{C}$ , chapitre 2). Quintas *et al.* ont montré, dans des verres partiellement cristallisés de compositions proches de celle du verre Nd étudié ici, que les paramètres de maille diminuaient lorsque la non-stoechiométrie  $x$  de l'apatite  $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$  augmentaient [16,37]. Cela pourrait indiquer que, dans notre cas, l'apatite qui cristallise à basse température ( $T = 850^\circ\text{C}$ ) est assez fortement non stoechiométrique ( $x$  serait évalué à 0,4 d'après les résultats de Quintas *et al.* [16,37]) et sa non-stoechiométrie diminuerait lorsque la température de croissance augmente. Cependant, dans leur étude, Quintas *et al.* faisaient varier le rapport Ca/Na dans leurs verres et étudiaient ensuite la cristallisation de l'apatite pour un même traitement thermique (refroidissement lent ou nucléation et croissance) [16,37]. Dans notre cas, l'approche est différente étant donné que la composition du verre n'évolue pas et c'est l'effet de la température du traitement thermique sur la cristallisation de l'apatite qui est étudié. Il est donc possible que l'évolution des paramètres de maille observée ici lorsque la température du traitement thermique augmente

soit due à un changement de cristallinité (distributions des cations dans la structure en particulier) de la phase apatite et non pas à un changement de stoechiométrie.

### 2.2.3. Evolution de la microstructure des cristaux

Des observations ont également été réalisées par microscopie électronique à balayage sur les différents échantillons de verre Nd traités thermiquement par nucléation et croissance (Figure 13), afin d'étudier la microstructure des cristaux d'apatite formés.



**Figure 13.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verre Nd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à des températures variant de 650 à 1100°C. (a) 650°C, (b) 750°C, (c) 800°C, (d) 850°C, (e) 900°C, (f) 950°C, (g) 1050°C, (h) 1100°C.

Les clichés MEB obtenus mettent clairement en évidence le fait que l'apatite qui se forme à basse température présente une cristallisation très hétérogène. En effet, à 750°C (Figure 13b), des cristaux d'apatite, sous forme d'aiguilles ou de dendrites peuvent être observés préférentiellement au niveau de la surface de l'échantillon<sup>15</sup>. Lorsque la température de croissance augmente (800°C, Figure 13c), les cristaux d'apatite qui ont nucléé au niveau de la surface de l'échantillon se développent. Puis, à 850°C (Figure 13d), la densité de distribution des cristaux augmente fortement (ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX, Figure 11) et la cristallisation de l'apatite est observée dans l'ensemble de la masse de l'échantillon. Les cristaux se présentent alors sous forme d'hexagones creux de quelques  $\mu\text{m}$  et semblent se développer suivant une croissance sphérolitique, ce qui donne lieu à des ensembles géométriques particuliers tels que des triangles ou des étoiles. Au-delà de 850°C, la densité de distribution des cristaux décroît progressivement et la croissance semble être de moins en moins sphérolitique. Enfin, au delà de 1050°C, les cristaux d'apatite sont toujours

<sup>15</sup> Cette cristallisation de l'apatite localisée au niveau de la surface de l'échantillon a également été mise en évidence avec les poudres de verre Nd traitées thermiquement de façon identique aux morceaux de verre Nd traités thermiquement que nous présentons ici. Avec ces poudres, la surface interne importante développée par les grains de verre au cours du traitement thermique conduit à une importante cristallisation d'apatite dans la masse des échantillons.

localisés dans la masse des échantillons, mais ils sont plus gros (30-50  $\mu\text{m}$  de long en moyenne) et ne présentent plus de microstructure locale de type sphérolitique.

Ainsi, à basse température ( $T < 850^\circ\text{C}$ ), la cristallisation de l'apatite est très hétérogène et se fait uniquement au niveau de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, la viscosité du liquide surfondu est élevée. La croissance de l'apatite est donc difficile, ce qui explique d'une part la faible proportion de cristaux qui se sont développés dans la masse de l'échantillon, et d'autre part la morphologie dendritique des cristaux observés au niveau de la surface de l'échantillon. Lorsque la température augmente ( $850^\circ\text{C} < T < 1050^\circ\text{C}$ ), des cristaux se forment dans la masse de l'échantillon. Ils présentent une microstructure de type sphérolitique, ce qui signifie que le nombre de germes initiaux, qui servent d'origine à la croissance des nombreux petits cristaux, reste relativement peu élevé<sup>16</sup>. Il n'y a donc pas eu a priori d'augmentation de la vitesse de nucléation par rapport aux échantillons traités thermiquement à des températures inférieures à  $850^\circ\text{C}$  et il s'agirait donc plutôt d'une augmentation de la vitesse de croissance. Au-delà de  $1050^\circ\text{C}$ , la viscosité du liquide surfondu est de plus en plus faible et la diffusion des espèces est, de fait, de plus en plus facile. La microstructure sphérolitique tend donc à disparaître, ce qui justifie le fait que les cristaux soient plus gros.

#### 2.2.4. Evolution de la répartition du néodyme au sein des différentes phases (verre, sites 6h et 4f de l'apatite)

Les analyses des paramètres de maille par DRX (Figure 11) et les analyses de la microstructure par MEB (Figure 13) révèlent toutes deux des évolutions importantes en fonction de la température de croissance. Pour compléter ce travail, nous avons décidé de réaliser une étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme, afin de suivre l'incorporation des ions  $\text{Nd}^{3+}$  au sein des différentes phases (amorphe, apatite). L'évolution des spectres d'absorption correspondant à la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  (voir chapitre 2) est présentée dans la Figure 14a pour les différents échantillons de verre Nd traités thermiquement. Pour comparaison, les spectres d'absorption optique du verre Nd trempé et de la céramique apatite sont également représentés.

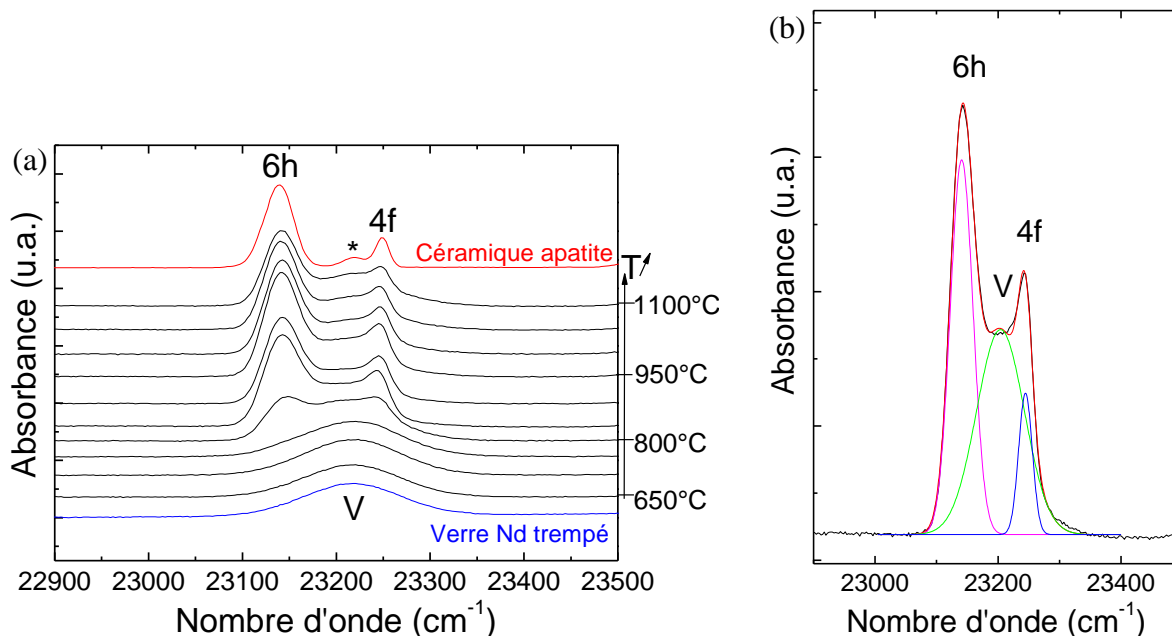
Le verre Nd trempé présente une unique bande centrée à  $23216\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être simulée par une unique gaussienne de largeur à mi-hauteur  $110\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande caractérise la distribution de l'environnement des ions néodyme dans la structure du verre<sup>17</sup>. Puis, lorsque le verre subi des traitements thermiques de nucléation et de croissance, il apparaît que l'aspect de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  évolue. De  $650$  à  $750^\circ\text{C}$ , elle est constituée d'une unique bande centrée à  $23217\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être simulée par une unique gaussienne de largeur à mi-hauteur

<sup>16</sup> Le fait que le nombre de germes initiaux soit peu élevé semble indiquer que la nucléation de l'apatite est très difficile. Il se peut également que la température que nous avons choisi pour réaliser le traitement de nucléation ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) ne soit pas la température où la vitesse de nucléation est maximale. Pour le savoir, il aurait fallu faire d'autres traitements en faisant varier la température de nucléation.

<sup>17</sup> La comparaison de ce spectre avec ceux de plusieurs verres de la littérature contenant du néodyme suggère un environnement silicaté autour des cations  $\text{Nd}^{3+}$ . En effet, d'après plusieurs études reportées dans la littérature [38,39], la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  des ions  $\text{Nd}^{3+}$  se situe vers  $23220$ ,  $23240$  et  $23260\text{ cm}^{-1}$  pour des environnements respectivement silicatés, boratés et aluminosilicatés.



d'environ  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Par rapport au verre Nd trempé, il n'y a donc pas d'évolution significative de la position de la bande, ce qui signifie que la covalence de la liaison Nd-O n'est pas affecté par le traitement thermique, pour des températures inférieures à  $750^\circ\text{C}$ . En revanche, la largeur à mi-hauteur diminue légèrement, ce qui laisse à penser que la distribution de sites des ions  $\text{Nd}^{3+}$  est plus fine dans les échantillons traités thermiquement.

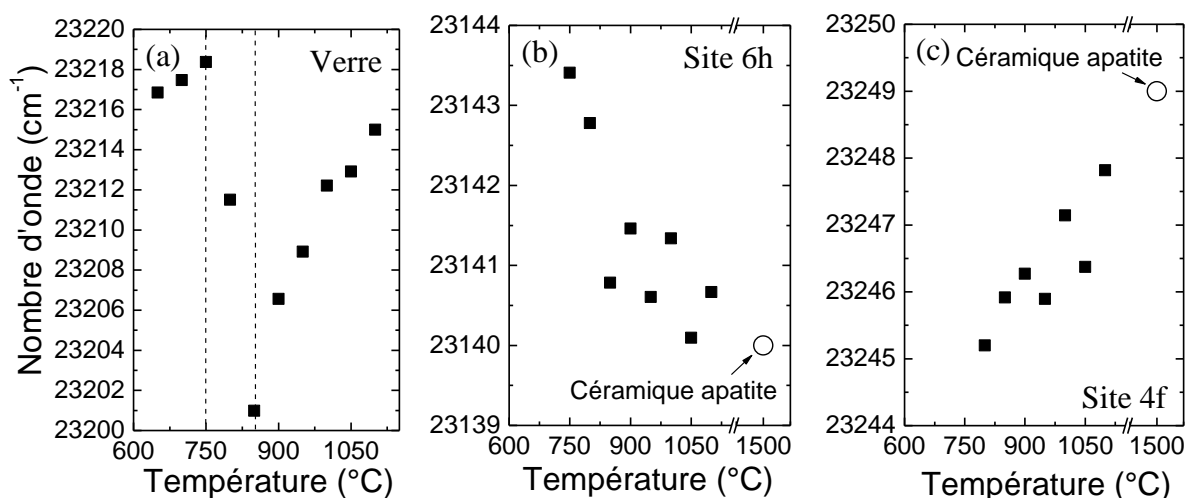


**Figure 14.** (a) Spectres d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (transition  $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les échantillons de verre Nd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 6 h à des températures variant tous les  $50^\circ\text{C}$  de  $650$  à  $1100^\circ\text{C}$ . Pour comparaison, les spectres du verre Nd trempé et de la céramique apatite synthétisée au cours de ce travail de thèse (voir chapitre 2) sont également représentés. \* : nous supposons que cette bande est liée à l'existence de sites 4f de nature légèrement différente des sites 4f majoritaires. (b) Exemple de déconvolution de la transition  $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  avec trois composantes gaussiennes attribuées aux sites 6h et 4f de l'apatite et à la distribution de sites du néodyme dans le verre V résiduel. Notons que pour les déconvolutions, nous n'avons pas tenu compte de la bande supplémentaire présente sur le spectre d'absorption de la céramique apatite (représentée par \*).

Deux autres contributions apparaissent à partir de  $800^\circ\text{C}$ , à environ  $23140$  et  $23245 \text{ cm}^{-1}$ , et sont attribuables à l'absorption des ions  $\text{Nd}^{3+}$ , respectivement dans les sites 6h et 4f des cristaux d'apatite (voir chapitres 1 et 2) [40]. Les positions des trois contributions associées aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre résiduel et dans les sites 6h et 4f des cristaux d'apatite ont été déterminées par déconvolution, au moyen de trois gaussiennes (Figure 14b), et les résultats sont présentés dans la Figure 15 en fonction de la température de croissance.

Une première observation concerne l'évolution de la distribution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans la phase vitreuse au cours des traitements thermiques. Au-delà de  $750^\circ\text{C}$ , la position de la bande associée à cette contribution se déplace brutalement de  $23218$  à  $23211 \text{ cm}^{-1}$  environ (Figure 15a). Elle caractérise alors la distribution des environnements des ions néodyme dans le verre résiduel englobant les cristaux d'apatite. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, au-delà de  $750^\circ\text{C}$ , l'apatite cristallise de façon significative dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement (Figure 13). Ceci conduit donc à un verre résiduel de composition différente de celle du verre Nd, caractérisé notamment par un

appauvrissement en calcium (élément constitutif de l'apatite). Cette appauvrissement engendre donc une augmentation du rapport Na/Ca dans le verre résiduel et autour des polyèdres  $\text{NdO}_7$  ou  $\text{NdO}_8$ . Ainsi, d'après le modèle de valence de liaison – longueur de liaison (voir chapitre 1), la distance Nd-O sera plus courte et la covalence de la liaison sera plus élevée, ce qui peut expliquer le décalage en position observé lorsque l'apatite commence à cristalliser. La position de cette bande continue ensuite de se déplacer brutalement vers les basses fréquences jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  (Figure 15a), température où la cristallisation de l'apatite atteint son maximum (d'après la DRX, Figure 11). Puis, au-delà de cette température, la quantité de phase cristallisée diminue progressivement. La composition du verre résiduel se rapproche alors de la composition initiale du verre Nd non cristallisé (échantillons de verre traités à  $650$  ou  $700^\circ\text{C}$  par exemple), ce qui explique que la position de la bande se redéplace à nouveau vers les hautes fréquences<sup>18</sup>.



**Figure 15.** Position en énergie des trois contributions (verre, 6h et 4f) à la transition  $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  (enregistrée à 10 K) en fonction de la température de croissance pour les échantillons de verre Nd traités thermiquement. Les positions correspondant aux sites 6h et 4f de la céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisée dans ce travail de thèse (voir chapitre 2) sont également représentées. Les pointillés sur la Figure 15a sont un guide pour les yeux.

En ce qui concerne la position des bandes associées aux ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés dans les sites 6h et 4f de l'apatite, elle évolue également de façon significative avec l'augmentation de la température de croissance. Les Figures 15b et 15c mettent clairement en évidence le fait que, lorsque la température de traitement augmente, les positions de ces deux bandes s'éloignent l'une de l'autre et se rapprochent progressivement de celles de la céramique apatite de formule  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Cette évolution peut donc être associée au fait que l'apatite qui cristallise dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement devient de plus en plus ordonnée quand la température augmente, et ceci est en accord avec les résultats obtenus par de Ligny *et al.* (voir chapitre 1) [40]. En effet, à basse température, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont répartis de façon plus aléatoire entre les sites 6h et 4f de l'apatite [40,41]. Ce désordre cationique atténue donc les différences structurales entre les deux sites, ce qui justifie le fait

<sup>18</sup> Notons que les évolutions observées et décrites pour la position de la bande associée aux différents environnements des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre se vérifient en s'intéressant à l'évolution de la largeur à mi-hauteur de cette bande (diminution de la largeur à mi-hauteur jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ , puis élargissement pour  $T > 850^\circ\text{C}$ ).

que les positions des deux bandes soient plus proches à basse température. Puis, lorsque la température de formation des cristaux d'apatite augmente, la proportion d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés dans les sites 6h augmente et se rapproche de la distribution ordonnée des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans la céramique apatite. Les différences structurales entre les sites 6h et 4f sont donc de plus en plus marquées, et ceci justifie le fait que les deux bandes s'éloignent l'une de l'autre avec l'augmentation de la température.

*Remarque* : notons que la largeur à mi-hauteur de la bande associée aux ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés dans les sites 6h de l'apatite n'évolue quasiment pas avec l'augmentation de la température de traitement, tandis que la largeur à mi-hauteur de la bande associée aux ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés dans les sites 4f de l'apatite diminue significativement avec l'augmentation de la température de traitement. Ceci est en accord avec l'ordonnement préférentiel des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans les sites 6h de l'apatite lorsque la température de traitement augmente.

### 2.3. Discussion sur la cristallisation de l'apatite

De la même façon que pour l'étude de la cristallisation des molybdates dans le verre Mo, il est assez facile de faire un rapprochement entre la cristallisation de l'apatite dans le verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante et dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement à différentes températures de croissance. Le Tableau 2 présente un récapitulatif des observations réalisées pour les différents échantillons étudiés.

Verre Nd	refroidissement lent à $1^\circ\text{C}/\text{min}$	Traitement thermique de nucléation et de croissance
<b>Nature des phases cristallines formées</b>	Apatite ( $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ )	Apatite ( $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ )
<b>Microstructure des hétérogénéités</b>	Haut de l'échantillon → Petits hexagones troués (fers à cheval) qui se développent suivant une croissance sphérolitique (Figures 9b et 9c) Bas de l'échantillon → Tubes hexagonaux creux de plusieurs dizaines de $\mu\text{m}$ , isolés (Figures 9d et 9e)	$T < 750^\circ\text{C}$ → Pas de cristallisation (Figure 13a) $750 < T < 850^\circ\text{C}$ → Aiguilles ou dendrites de quelques $\mu\text{m}$ , préférentiellement localisées au niveau de la surface de l'échantillon (Figures 13b et 13c) $850 < T < 1050^\circ\text{C}$ → Petits hexagones creux (fers à cheval) de quelques $\mu\text{m}$ qui se développent suivant une croissance sphérolitique (Figures 13d-f) $T > 1050^\circ\text{C}$ → Hexagones creux de plusieurs dizaines de $\mu\text{m}$ , relativement isolés (Figures 13g et 13h)

**Tableau 3.** Tableau récapitulatif des phases cristallines formées et de leur microstructure dans le verre Nd refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante et dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement à différentes températures de croissance.

Lorsque le verre Nd est refroidi lentement à 1°C/min depuis l'état fondu, la cristallisation de l'apatite n'est pas identique dans l'ensemble de l'échantillon. Dans le haut de l'échantillon, les cristaux d'apatite sont des petits hexagones creux qui présentent une croissance vraisemblablement de type sphérolitique (Figures 9b et 9c). Dans le bas de l'échantillon, les cristaux d'apatite ont globalement la même microstructure mais sont beaucoup plus gros et isolés (Figures 9d et 9e), à savoir qu'ils ne semblent pas avoir une origine commune comme c'est le cas pour une croissance de type sphérolitique. Ces différences entre les cristaux localisés en haut et en bas de l'échantillon peuvent parfaitement s'expliquer avec l'étude des échantillons de verre Nd traités thermiquement à différentes températures de croissance.

En effet, lorsque la température de croissance est assez basse ( $T < 1050^{\circ}\text{C}$ ) mais suffisamment haute pour que la vitesse de croissance de l'apatite soit élevée ( $T > 850^{\circ}\text{C}$ ), des petits hexagones creux sont observés dans la masse de l'échantillon (Figures 13d-f). Par ailleurs, leur croissance sphérolitique donne lieu à des ensembles géométriques complexes tels que des triangles ou des étoiles. Cette microstructure est donc très similaire à celle observée dans le haut du verre Nd refroidi lentement à 1°C/min. De la même façon, lorsque la température de croissance est supérieure à 1050°C, les cristaux d'apatite ont une microstructure (Figures 13g et 13h) très similaire à celle observée pour les cristaux d'apatite situés dans le bas du verre Nd refroidi lentement à 1°C/min.

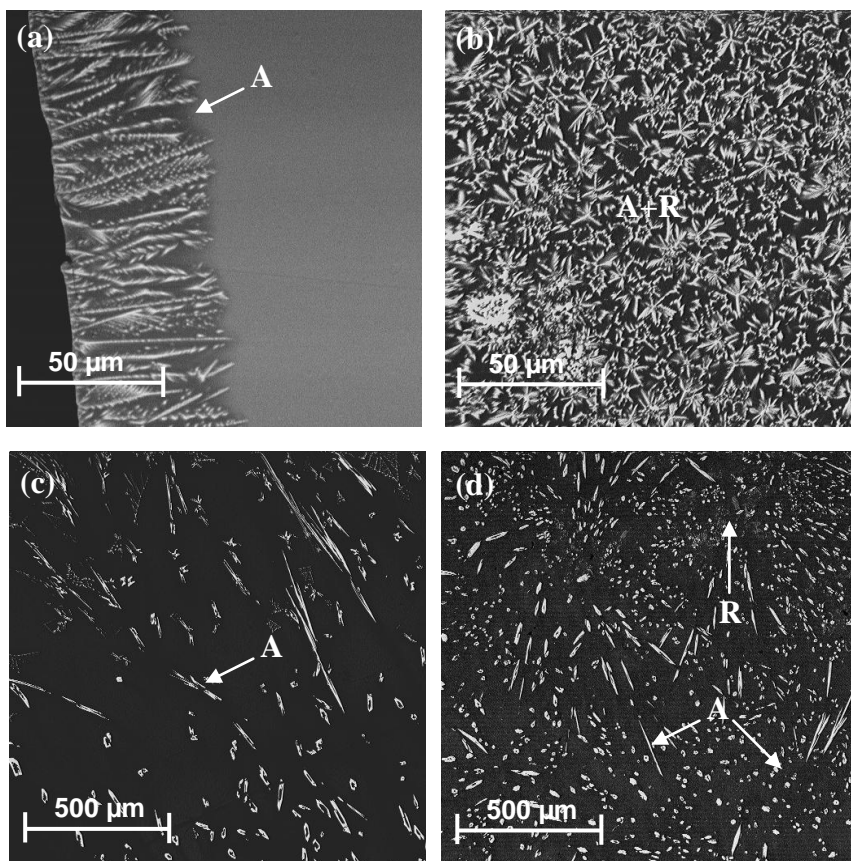
Ainsi, en tenant compte de ces observations, il est possible de proposer une explication concernant les mécanismes de cristallisation dans le verre refroidi lentement, qui rappelons le, est représentatif du refroidissement réel en cœur de colis après coulée en conteneur industriel. **Il semble donc que les plus gros cristaux situés au fond de l'échantillon correspondent aux premiers cristaux qui sont apparus dans la fonte verrière. Ils ont été formés à haute température ( $> 1050^{\circ}\text{C}$ ), lorsque la viscosité de la fonte était faible et les distances de diffusion élevées, permettant la croissance des cristaux au sein du liquide surfondu.** Ces cristaux ont donc eu le temps de croître lors du refroidissement de la fonte (tout au moins lorsque la viscosité était faible), ce qui permet d'expliquer leur taille conséquente et leur morphologie (tubes isolés avec des interfaces bien nettes). **Les cristaux d'apatite présents dans le haut de l'échantillon traduisent quant à eux une cristallisation plus tardive, à une température inférieure (comprise entre 850 et 1050°C) où la viscosité était plus élevée et les distances de diffusion plus courtes, générant une croissance de type sphérolitique.**

#### ***2.4. Effet des platinoïdes sur la cristallisation de l'apatite***

La quantité de terres rares présente dans le verre R7T7 étant bien en dessous de leur limite de solubilité dans les verres borosilicatés, l'effet des platinoïdes sur la cristallisation de phases riches en terres rares telle que l'apatite n'a jamais été étudié. Cependant, comme nous venons de le voir, les terres rares peuvent cristalliser dans les verres HTC, du fait de leur présence en quantité abondante. Dans le cadre de l'étude et du développement de cette nouvelle matrice

vitreuse à haut taux de charge, il est donc important de s'intéresser à l'effet que peuvent avoir les platinoïdes présents dans la fonte et dans le verre sur la cristallisation de l'apatite silicatée.

Ainsi, nous avons comparé le verre Nd étudié ci-dessus avec le verre NdRu<sup>19</sup>, après refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante et après traitement thermique de nucléation de 2 h à T<sub>g</sub> + 20°C et de croissance de 30 h à 750°C (qui est une température où l'apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cristallise peu et uniquement au niveau de la surface de l'échantillon, Figure 13b). Les Figures 16a et 16b présentent les clichés MEB du verre Nd et du verre NdRu ayant subi le même traitement thermique de nucléation et de croissance.



**Figure 16.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de verres Nd (a) et NdRu (b) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à T<sub>g</sub> + 20°C et de croissance de 30 h à 750°C et des échantillons de verres Nd (c) et NdRu (d) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. A : apatite ; R : RuO<sub>2</sub>. Dans les échantillons de verre NdRu, RuO<sub>2</sub> est principalement présent sous forme d'amas.

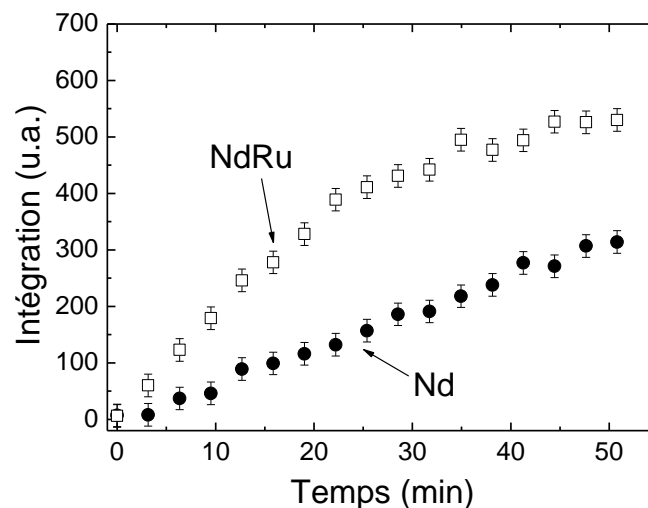
L'impact de la présence de RuO<sub>2</sub> apparaît ici très nettement. En effet, dans l'échantillon de verre Nd traité thermiquement, la cristallisation de l'apatite est très hétérogène. Les cristaux d'apatite se développent uniquement à partir de la surface de l'échantillon et très peu de cristaux sont observés dans le cœur (Figure 16a). En revanche, dès lors que l'oxyde de ruthénium est ajouté à la composition du verre, l'apatite cristallise de façon uniforme dans l'ensemble de la masse de l'échantillon<sup>20</sup> (Figure 16b). **L'oxyde de ruthénium exacerbe**

<sup>19</sup> Le verre NdRu possède la même composition que le verre Nd, la seule différence étant l'introduction de RuO<sub>2</sub> dans la composition du verre (voir sa composition dans le Tableau 1, chapitre 2).

<sup>20</sup> L'effet des platinoïdes a également été étudié sur des poudres de verre (Nd et NdRu) traitées thermiquement en nucléation (2h à T<sub>g</sub> + 20°C) et croissance (30h à 750°C) (granulométrie comprise entre 80 et 125 μm). Les

**donc la cristallisation (nucléation) de la phase apatite de façon très significative en jouant le rôle d'agent nucléant.** Cet effet est également observé sur les échantillons de verre refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante (Figures 16c et 16d).

De plus, des analyses ont été réalisées par DRX in situ à haute température, afin de suivre la cinétique de cristallisation de l'apatite dans les échantillons de verres Nd et NdRu. Dans ce cas, l'expérience a été réalisée à partir d'une poudre de verre (voir chapitre 2). L'effet mis en évidence dans la Figure 17, où nous montrons l'évolution de l'intégration d'un pic de diffraction de l'apatite en fonction du temps, corrobore les observations précédentes sur l'impact des platinoïdes sur la cristallisation de la phase apatite. En effet, **lorsque l'oxyde de ruthénium est ajouté à la composition du verre, la cinétique de cristallisation de l'apatite est accélérée et la fraction cristallisée atteinte après 50 min de traitement est fortement augmentée.** Ceci met donc clairement en évidence le fait que les particules de RuO<sub>2</sub> servent de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de la phase apatite. **Ainsi, la présence d'une quantité importante de platinoïdes au sein du verre HTC peut grandement influencer la cristallisation de la phase apatite.**



**Figure 17.** Cinétique de cristallisation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , suivie par diffraction des rayons X in situ à haute température (750°C). Le graphe présente l'évolution de l'intégration du pic de diffraction de l'apatite situé à  $2\theta = 46,04^\circ$  (voir Figure 11a) en fonction du temps, à une température constante de 750°C, pour les échantillons de verre Nd et NdRu. Le temps  $t = 0$  correspond au moment où le four mis en place dans le diffractomètre atteint 750°C (cela prend environ 15min pour que le four atteigne la température de consigne). Notons que les deux verres Nd et NdRu ont été préalablement broyés et tamisés pour atteindre une granulométrie comprise entre 80 et 125  $\mu\text{m}$  et ont subi un premier traitement (ex situ) de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ .

**Remarque :** rappelons toutefois que la concentration en oxyde de néodyme dans nos verres Nd et NdRu est supérieure à la concentration réelle contenue dans le verre HTC à 22,5% massiques en PFA considéré dans cette étude (voir Tableau 4, chapitre 1). Les

---

résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés dans la Figure 16. Cependant, l'effet des platinoïdes est moins visible car la poudre présente une surface spécifique élevée conduisant à la cristallisation d'apatite dans la masse de l'échantillon (nucléation au niveau de la surface des grains de verre initiaux).

phénomènes de cristallisation que nous observons ici sont donc fortement exacerbés et ne sont pas représentatifs du comportement réel du verre HTC.

### 3. Conclusions du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons étudié les processus de cristallisation des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) dans un verre aluminoborosilicaté contenant de l'oxyde de molybdène (verre Mo) ainsi que les processus de cristallisation de l'apatite ( $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) dans un verre aluminoborosilicaté contenant de l'oxyde de néodyme (verre Nd). Pour ce faire, deux types de traitement thermique ont été étudiés pour chacun des deux verres, un refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  depuis l'état fondu ( $1300^\circ\text{C}$ ) jusqu'à la température ambiante et un traitement thermique de nucléation et de croissance à partir d'échantillons de verre trempé en faisant varier la température de croissance tous les  $50^\circ\text{C}$  de  $650$  à  $1100^\circ\text{C}$ . L'impact de la présence des platinoïdes ( $\text{RuO}_2$ ) sur la cristallisation des différentes phases molybdates et apatite a également été étudié (verre MoRu et NdRu). Ce travail a montré que :

- Le mécanisme de cristallisation des molybdates dépend fortement du traitement thermique réalisé. **Lorsque le verre Mo est refroidi lentement depuis l'état fondu, le mécanisme prédominant à haute température est une séparation de phase liquide-liquide.** Celle-ci se caractérise par la présence de sphérules principalement riches en molybdène, en sodium et en calcium réparties de façon uniforme dans l'ensemble de la masse de l'échantillon et dispersées dans une matrice vitreuse englobante riche en silicium. **A l'intérieur des sphérules, les molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) cristallisent ensuite lors du refroidissement de la fonte. Lorsque le verre est traité thermiquement en nucléation et croissance, le mécanisme prédominant à basse température est la cristallisation de la phase  $\text{CaMoO}_4$  (de  $650$  à  $950^\circ\text{C}$ ) avec un maximum de cristallisation situé autour de  $700^\circ\text{C}$ .** La powellite cristallise de façon uniforme dans l'ensemble de la masse des échantillons grâce à la présence des sphérules de phase séparée présentes initialement dans le verre trempé qui servent de sites de nucléation hétérogène. **A plus haute température ( $T > 950^\circ\text{C}$ ), le mécanisme prédominant est la séparation de phase, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur le verre refroidi lentement.**
- Contrairement à ce qui a été reporté dans la littérature pour des compositions plus complexes et moins riches en  $\text{MoO}_3$  [15,26-28], **dans notre cas, les platinoïdes (ici  $\text{RuO}_2$ ) n'ont pas d'effet nucléant sur la cristallisation des molybdates.** Cela peut s'expliquer par le fait que les sphérules de phase séparée, déjà présentes dans le verre trempé, doivent servir préférentiellement de sites de nucléation hétérogène pour les molybdates par rapport aux particules de  $\text{RuO}_2$ .
- La cristallisation de l'apatite évolue en fonction de la température du liquide surfondu. Dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement à basse température (entre  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ ), l'apatite cristallise de façon très hétérogène, uniquement à partir de la

surface de l'échantillon. Puis, à plus haute température ( $T > 850^{\circ}\text{C}$ ), la vitesse de croissance est plus élevée et l'apatite cristallise dans la masse (avec un maximum de cristallisation situé autour de  $850^{\circ}\text{C}$ ).

- La structure de la phase apatite formée dans les échantillons de verre Nd traités thermiquement évolue avec la température de croissance. Il en va de même de l'environnement local des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre et dans les cristaux ainsi que de la distribution des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  entre les sites 6h et 4f des cristaux d'apatite. En effet, **l'apatite s'ordonne lorsque la température augmente, avec un enrichissement du site 6h en néodyme, au détriment du site 4f** (car les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont plus stables dans le site 6h, cf. chapitre 1).
- **L'évolution de la microstructure des cristaux d'apatite en fonction de la température de croissance permet d'expliquer les différentes microstructures observées dans le verre Nd refroidi lentement.** Les plus gros cristaux situés au fond du creuset correspondent aux premiers cristaux qui sont apparus dans la fonte verrière. Ils ont été formés à haute température ( $T > 1050^{\circ}\text{C}$ ) ce qui leur a permis de croître tout au long du refroidissement de la fonte et d'atteindre une taille conséquente (plusieurs dizaines voire centaines de  $\mu\text{m}$ ). Les cristaux d'apatite présents dans le haut de l'échantillon de verre Nd refroidi lentement (cristaux de quelques  $\mu\text{m}$  qui présentent une croissance sphérolitique) traduisent quant à eux une cristallisation plus tardive, à une température inférieure (comprise entre  $850$  et  $1050^{\circ}\text{C}$ ) où la viscosité est plus élevée et les distances de diffusion plus courtes, générant une croissance de type sphérolitique.
- A la différence de la cristallisation des molybdates dans le verre Mo,  **$\text{RuO}_2$  a un effet très significatif sur la cristallisation de la phase apatite, et ce quel que soit le type de traitement thermique réalisé** (refroidissement lent ou nucléation croissance). **Les particules de  $\text{RuO}_2$  accélèrent la cinétique de cristallisation de l'apatite et augmentent très clairement le nombre de cristaux formés par unité de volume et la quantité totale de phase cristallisée.** Ils agissent donc vraisemblablement comme des sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite, ce qui n'avait encore jamais été montré jusqu'à présent.

## 4. Références bibliographiques

- [1] A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New-York, 1977, p.276.
- [2] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [3] C. Cousi, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II (2004).
- [4] C. Cousi, F. Bart, J. Phalippou, Glass Technol. 45 (2004) 65.
- [5] C. Cousi, F. Bart, J. Phalippou, Journal de Physique IV 118 (2004) 79.
- [6] S. Schuller, F. Bart, Proceeding de la conférence Glass Odyssey, Montpellier, France (2002).
- [7] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials, Ceram. Trans. 207 (2009) 59.



- [8] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat, Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale Atalante : Nuclear fuel cycles for a sustainable future, Montpellier, France (2008).
- [9] M. Le Grand, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (1999).
- [10] R. J. Short, R. J. Hand, Proceeding de la conférence Glass Odyssey, Montpellier, France (2002).
- [11] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, O. Pinet, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 199.
- [12] S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, T. Blisson, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 296.
- [13] S. Schuller, O. Pinet, B. Penelon, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 447.
- [14] G. Calas, M. Le Grand, L. Galoisy, D. Ghaleb, J. Nucl. Mater. 322 (2003) 15.
- [15] X. Orlhac, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II (1999).
- [16] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.
- [17] P. Pascal, « Complément au nouveau traité de chimie minérale », Ed. Masson 5 (1979) 78.
- [18] S. N. Achary, S. J. Patwe, M. D. Mathews, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 774.
- [19] R. M. Hazen, L. M. Finger, J. W. E. Mariathasan, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 253.
- [20] E. Gürmen, E. Daniels, J. S. Kings, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1093.
- [21] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon 1 (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).
- [22] S. N. Achary, S. J. Patwe, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 774.
- [23] V. T. Deshpande, S. V. Suryanarayana, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2484.
- [24] P. R. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2989.
- [25] D. Li, E. F. G. Sengers, F. J. J. G. Janssen, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 928.
- [26] N. Jacquet-Francillon, « Introduction à la problématique : origines et conséquences de la cristallisation », Université d'été CEA Valrhô, septembre 2007.
- [27] H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, J. Nucl. Mater. 136 (1985) 104.
- [28] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2989.
- [29] P. Loiseau, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2001).
- [30] H. D. Keith, F. J. Padden Jr, J. Applied Physics 34 (1963) 2409.
- [31] M. H. Lewis, J. Metcalf-Joansen, P. S. Bell, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 278.
- [32] J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, J. Solid State Chem. 60 (1985) 145.
- [33] D. Zhao, L. Li, L.L. Davis, W. J. Weber, R. C. Ewing, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 663 (2001).
- [34] D. Zhao, L.L. Davis, L. Li, G.S. Palenik, L.M. Wang, D.M. Strachan, R.C. Ewing, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 608 (2000) 683.
- [35] Y. Pan, M. E. Fleet, Rev. Mineral. Geochem. 48 (2002) 13.
- [36] N. Takeda, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, Sens. Actuator B 115 (2006) 455.
- [37] A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 712.
- [38] I. Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004) <http://pastel.paristech.org/1075/>.
- [39] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, S. Arafa, J. Non-Cryst. Solids 176 (1994) 237.
- [40] D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D. R. Neuville, Opt. Mater. 30 (2008) 1694.
- [41] J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, J. Solid State Chem. 60 (1985) 145.

# Chapitre 4

## Effet des terres rares sur la séparation de phase et la cristallisation d'un verre aluminoborosilicaté riche en molybdène

<b>1. EFFET DES TERRES RARES SUR LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE ....</b>	<b>97</b>
1.1. DISPARITION DE LA SEPARATION DE PHASE DANS LES VERRES TREMPES .....	97
1.2. EVOLUTION DE LA CRISTALLISATION DES PHASES MOLYBDATES DANS LES VERRES REFROIDIS LENTEMENT A 1°C/MIN .....	98
1.3. RELATION ENTRE LA CONCENTRATION EN $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ET LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE	102
1.4. EFFET CINETIQUE DE $\text{Nd}_2\text{O}_3$ SUR LA CRISTALLISATION DE LA POWELLITE $\text{CaMoO}_4$ .....	104
1.5. CONCLUSION SUR L'EFFET DES TERRES RARES SUR LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE	105
<b>2. ROLE STRUCTURAL DES TERRES RARES DANS LE VERRE ET IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT DU MOLYBDENE.....</b>	<b>107</b>
2.1. IMPACT DES TERRES RARES SUR LA STRUCTURE DU RESEAU ALUMINOBOROSILICATE ET SUR LA DISTRIBUTION DES CATIONS COMPENSATEURS DE CHARGE .....	108
2.1.1. Impact de $\text{TR}_2\text{O}_3$ sur l'environnement du silicium .....	108
2.1.2. Impact de $\text{La}_2\text{O}_3$ sur l'environnement de l'aluminium .....	110
2.1.3. Impact de $\text{La}_2\text{O}_3$ sur l'environnement du bore .....	112
2.1.4. Impact de $\text{La}_2\text{O}_3$ sur l'environnement du sodium.....	116
2.1.5. Conclusion sur l'impact des terres rares sur la structure du réseau vitreux .....	119
2.2. IMPACT DES TERRES RARES SUR L'ENVIRONNEMENT DU MOLYBDENE DANS LE VERRE.....	121
2.2.1. Etude des verres trempés.....	121
2.2.2. Etude des verres refroidis lentement à 1°C/min.....	124
2.2.3. Conclusion sur l'impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre .....	127
2.3. IMPACT DE LA CONCENTRATION EN NEODYME SUR SON ENVIRONNEMENT DANS LE VERRE .....	128
2.3.1. Etude des verres trempés.....	128
2.3.2. Etude des verres refroidis lentement à 1°C/min.....	130
2.3.3. Conclusion sur l'impact de la concentration en oxyde de néodyme dans le verre.....	133
<b>3. DISCUSSION : ORIGINES POSSIBLES DE L'EFFET DES TERRES RARES SUR LA SOLUBILITE DU MOLYBDENE DANS LE VERRE .....</b>	<b>134</b>
<b>4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4 .....</b>	<b>138</b>
<b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>140</b>



## Chapitre 4

# Effet des terres rares sur la séparation de phase et la cristallisation d'un verre aluminoborosilicaté riche en molybdène

Ce chapitre constitue le premier volet d'étude concernant l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté issu d'une simplification du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (Tableau 4, chapitre1). Il s'agit donc de complexifier le système par rapport au chapitre précédent et de s'intéresser à la compétition entre la cristallisation des différentes phases susceptibles d'apparaître au cours du refroidissement de la fonte (molybdates et apatite). En particulier, nous étudions dans ce chapitre l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare sur la séparation de phase liquide-liquide des molybdates, sur la tendance à la cristallisation des phases riches en molybdène ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), et sur la structure du verre. La série de verres étudiée ici est la série « Ndx » présentée dans le chapitre 2 où la concentration en oxyde de néodyme est progressivement augmentée de 0 à 3,54 % molaires (c'est-à-dire de 0 à 16 % massiques) et les rapports molaires des autres oxydes sont maintenus constants (la concentration en  $\text{MoO}_3$  est d'environ 3 % massiques). De plus, pour les besoins de la spectroscopie RMN, une série de verres supplémentaire (série « Lax ») a été élaborée en remplaçant la totalité de l'oxyde de néodyme par l'oxyde de lanthane. Cette série a été étudiée systématiquement de la même façon que la série « Ndx ». Cependant, les résultats obtenus pour les deux séries étant similaires, seuls les résultats obtenus pour la série « Ndx » sont présentés dans ce chapitre, à l'exception des spectres RMN qui correspondent aux verres de la série « Lax ».

Ainsi, nous présenterons dans un premier temps l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates dans les verres trempés depuis l'état fondu et dans les verres refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Nous nous intéresserons ensuite au rôle structural des terres rares (néodyme ou lanthane) dans le verre aluminoborosilicaté ainsi qu'à leur impact sur l'environnement du molybdène dans le verre. Enfin, nous discuterons, à l'aide de l'ensemble des résultats obtenus, du lien structural pouvant exister entre le molybdène et les terres rares au sein du réseau vitreux, dans le but de tenter d'expliquer l'effet des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre.

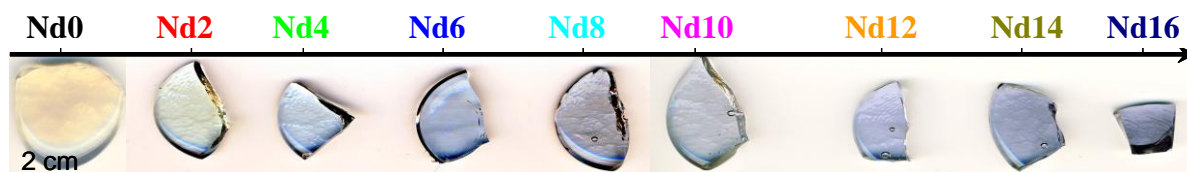
*Remarque* : Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans Journal of Non-Crystalline Solids [1].

## 1. Effet des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet des terres rares sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) dans les verres de la série « Ndx » trempés depuis l'état fondu ( $1300^\circ\text{C}$ ) ou refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Notons que des résultats similaires ont été obtenus pour les deux séries de verres « Ndx » et « Lax ».

### 1.1. Disparition de la séparation de phase dans les verres trempés

A l'issue de la deuxième trempe réalisée lors du protocole de synthèse des verres (voir chapitre 2), tous les échantillons de la série « Ndx » sont homogènes et transparents, à l'exception du verre  $\text{Nd}0^1$  (Figure 1). En effet, celui-ci, qui contient de l'oxyde de molybdène mais pas d'oxyde de néodyme, est légèrement opalescent, ce qui traduit l'existence d'hétérogénéités microstructurales qui diffusent la lumière (séparation de phase verre-verre ou cristallisation partielle). La teneur en molybdène dans le verre  $\text{Nd}0$  doit donc être légèrement supérieure à sa limite de solubilité au voisinage de la température de fusion du mélange, ce qui ne semble plus être le cas dès lors que de l'oxyde de néodyme est ajouté à la composition du verre ( $\text{Nd}2$  à  $\text{Nd}16$ ).



**Figure 1.** Photos des échantillons de verres trempés de la série « Ndx » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).

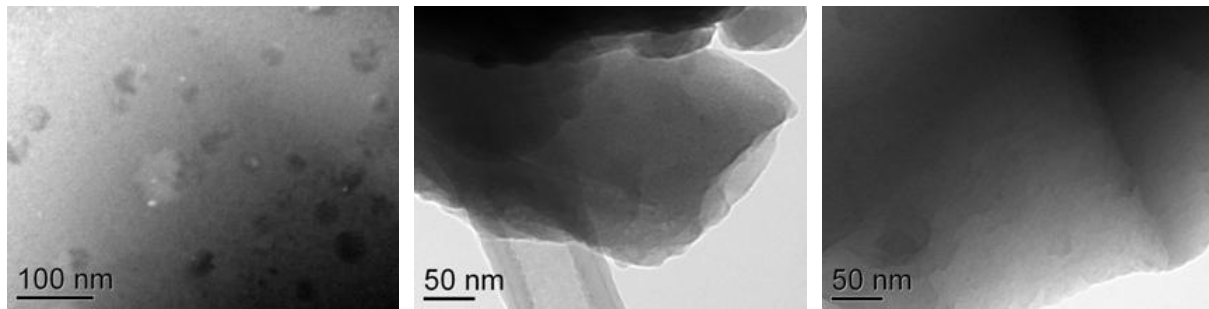
Afin de connaître l'origine de l'opalescence du verre  $\text{Nd}0$  et de vérifier l'homogénéité des autres verres de la série « Ndx », des observations ont été réalisées au MET sur certains échantillons. Les clichés MET sont présentés dans la Figure 2. Pour le verre  $\text{Nd}0$  (Figure 2a), il est possible d'observer des petites sphérules noires, de taille inférieure à  $100 \text{ nm}^2$ . Le verre  $\text{Nd}0$  étant amorphe dans la limite de détection des rayons X (diffractogramme non présenté ici), la morphologie sphérique des hétérogénéités présentes dans le verre suggère que le phénomène à l'origine de l'opalescence de cet échantillon est une séparation de phase verre-verre<sup>3</sup>. Pour tous les autres verres trempés de la série « Ndx », les clichés MET

<sup>1</sup> L'échantillon  $\text{Nd}0$  correspond à l'échantillon Mo étudié dans la première partie du chapitre précédent (chapitre 3).

<sup>2</sup> Ces échantillons de verres trempés ont également été observés au MEB ce qui nous a permis de réaliser des analyses EDX sur les sphérules présentes dans le verre  $\text{Nd}0$  trempé. Ces analyses ont montré que les hétérogénéités du verre  $\text{Nd}0$  sont enrichies en molybdène, calcium et sodium.

<sup>3</sup> La séparation de phase verre-verre observée dans le verre  $\text{Nd}0$  trempé pourrait vraisemblablement être évitée en refroidissant plus rapidement le liquide surfondu, à l'aide d'un marteau-pilon par exemple.

(Figures 2b et 2c) confirment la bonne homogénéité du verre, avec l'absence de phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation.



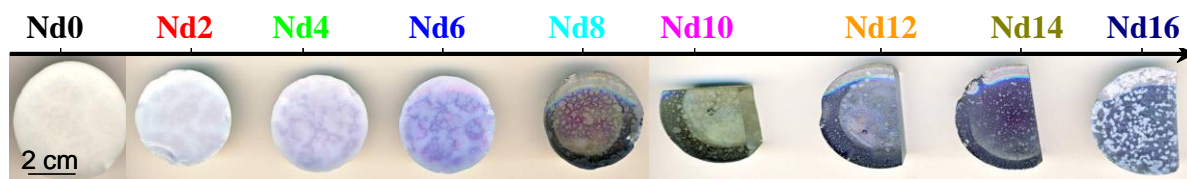
**Figure 2.** Clichés MET (en champ clair) des verres trempés de la série «  $Nd_x$  » ( $x$  : % massique en  $Nd_2O_3$ ). (a)  $Nd_0$  ; (b)  $Nd_2$  ; (c)  $Nd_{16}$ .

**Il semble donc que le néodyme ait un effet bénéfique sur la solubilité du molybdène dans le verre** puisque son ajout, même en faible quantité (c'est-à-dire dès 2 % massiques en  $Nd_2O_3$ ), fait disparaître le phénomène de séparation de phase observé dans le verre  $Nd_0$  (Figure 2).

### ***1.2. Evolution de la cristallisation des phases molybdates dans les verres refroidis lentement à 1°C/min***

La tendance à la séparation de phase et/ou à la cristallisation des verres de la série «  $Nd_x$  » a été étudiée plus précisément avec les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. Rappelons que cette vitesse de refroidissement est représentative de la vitesse réelle après coulée de la fonte verrière dans les conteneurs industriels.

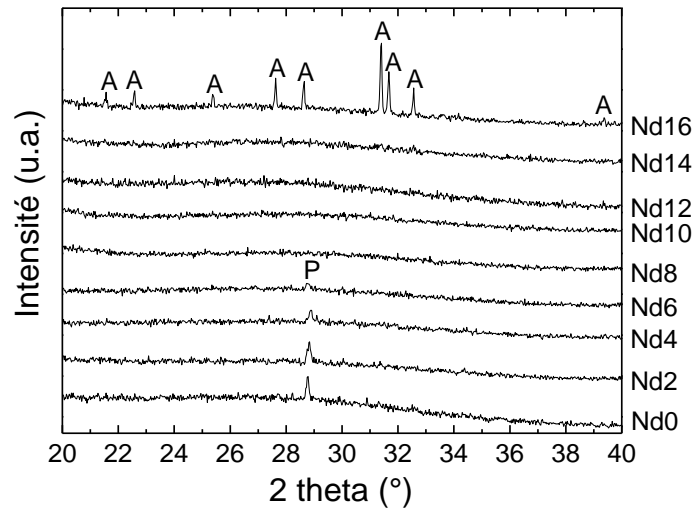
Les échantillons de verres de la série «  $Nd_x$  » refroidis lentement à 1°C/min sont présentés dans la Figure 3.



**Figure 3.** Photos des échantillons de verres de la série «  $Nd_x$  » ( $x$  : % massique en  $Nd_2O_3$ ) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

L'observation visuelle de ces échantillons met en évidence un effet important de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de néodyme sur la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates. En effet, l'échantillon de verre  $Nd_0$  est totalement blanc et opaque ce qui suggère une forte séparation de phase et/ou une cristallisation importante des molybdates. Cependant, dès lors que l'oxyde de néodyme est ajouté à la composition du verre, celui-ci devient progressivement transparent pour le devenir totalement à partir de 8 % massiques en  $Nd_2O_3$ . Ceci laisse donc à penser que le néodyme inhibe cette séparation de phase et/ou cristallisation.

Afin de confirmer ces observations visuelles, de la DRX a été réalisée sur ces échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min. Les diagrammes de rayons X obtenus sont présentés dans la Figure 4.



**Figure 4.** Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série «  $Ndx$  » ( $x$  : % massique en  $Nd_2O_3$ ) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. A : apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  ; P : powellite  $CaMoO_4$ .

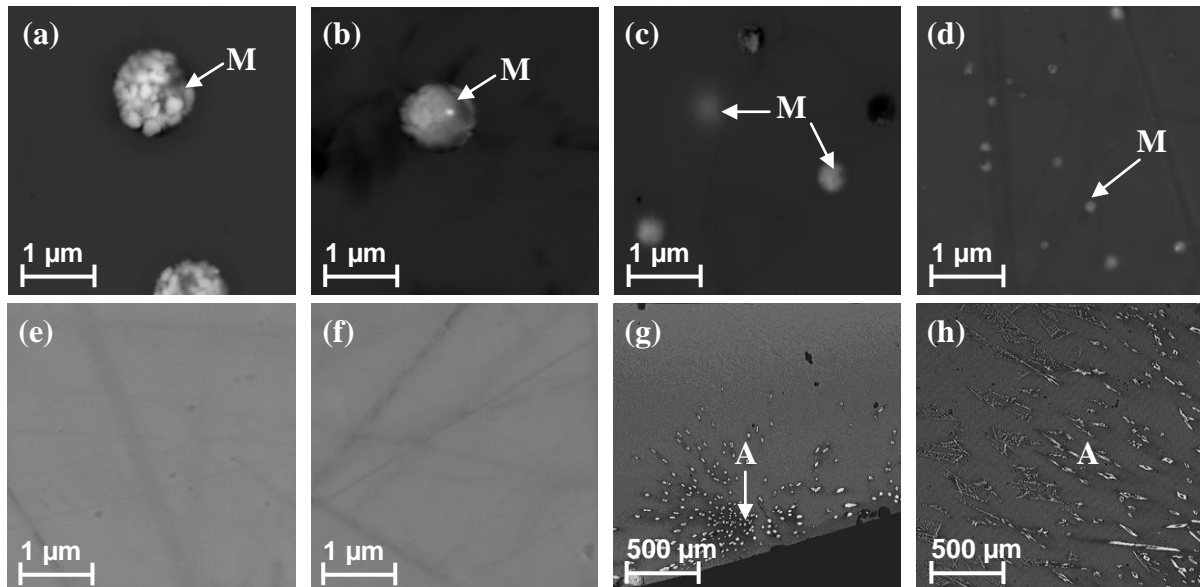
Ces diffractogrammes mettent en évidence la cristallisation de la powellite  $CaMoO_4$  pour les échantillons Nd0, Nd2, Nd4 et Nd6<sup>4</sup>. Cependant, il est intéressant de noter que cette cristallisation est relativement peu importante car seul le pic le plus intense de la phase  $CaMoO_4$  ( $2\theta = 28,8^\circ$ ) est détecté, avec une intensité très faible. De plus, il apparaît que l'intensité de ce pic de diffraction décroît progressivement lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente (c'est-à-dire de 0 à 6 % massiques en  $Nd_2O_3$ ). Puis, plus aucune trace de cristallisation de powellite n'est détectée à partir de 8 % massiques en  $Nd_2O_3$  (échantillon Nd8). Aucune phase cristalline n'est donc observée dans les échantillons Nd8, Nd10, Nd12 et Nd14, dans la limite de détection des rayons X, ce qui est en accord avec les observations visuelles (Figure 3). En revanche, pour l'échantillon Nd16, la concentration en oxyde de néodyme devient trop importante et la cristallisation de la phase apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  est observée.

**Ainsi, il apparaît clairement que l'ajout progressif d'oxyde de néodyme inhibe la cristallisation de la powellite, avec une disparition totale de cette phase à partir de 8 % massiques en  $Nd_2O_3$ .**

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure 5) apportent des informations supplémentaires. Tout d'abord, les clichés MEB confirment les résultats obtenus par DRX. En effet, il est possible d'observer, pour les échantillons Nd0 à Nd6 (Figures 5a-d),

<sup>4</sup> D'après ces résultats de DRX, la phase cristalline  $Na_2MoO_4$  n'apparaît pas dans nos échantillons et seule la phase  $CaMoO_4$  cristallise. Néanmoins, il est possible d'affirmer que la phase de molybdate de sodium est également formée dans les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (pour les faibles teneurs en  $Nd_2O_3$ ) car elle a été détectée par spectroscopie Raman (voir plus bas Figure 21). L'effet de l'oxyde de néodyme observé ici s'avère donc également vrai pour la phase  $Na_2MoO_4$ .

de nombreuses sphérules blanches riches en molybdène, calcium et sodium (d'après les analyses EDX). Ces sphérules sont réparties de façon uniforme dans la matrice vitreuse et ont une microstructure interne hétérogène, probablement constituée de cristaux de powellite  $\text{CaMoO}_4$ , de cristaux de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et de verre résiduel. Cette morphologie globulaire révèle le fait que la cristallisation des phases molybdates a été induite par un phénomène de séparation de phase pendant le refroidissement de la fonte.



**Figure 5.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verres de la série «  $\text{Nd}_x$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. (a)  $\text{Nd}_0$  ; (b)  $\text{Nd}_2$  ; (c)  $\text{Nd}_4$  ; (d)  $\text{Nd}_6$  ; (e)  $\text{Nd}_8$  ; (f)  $\text{Nd}_{10}$  ; (g)  $\text{Nd}_{12}$  ; (h)  $\text{Nd}_{16}$ . A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX).

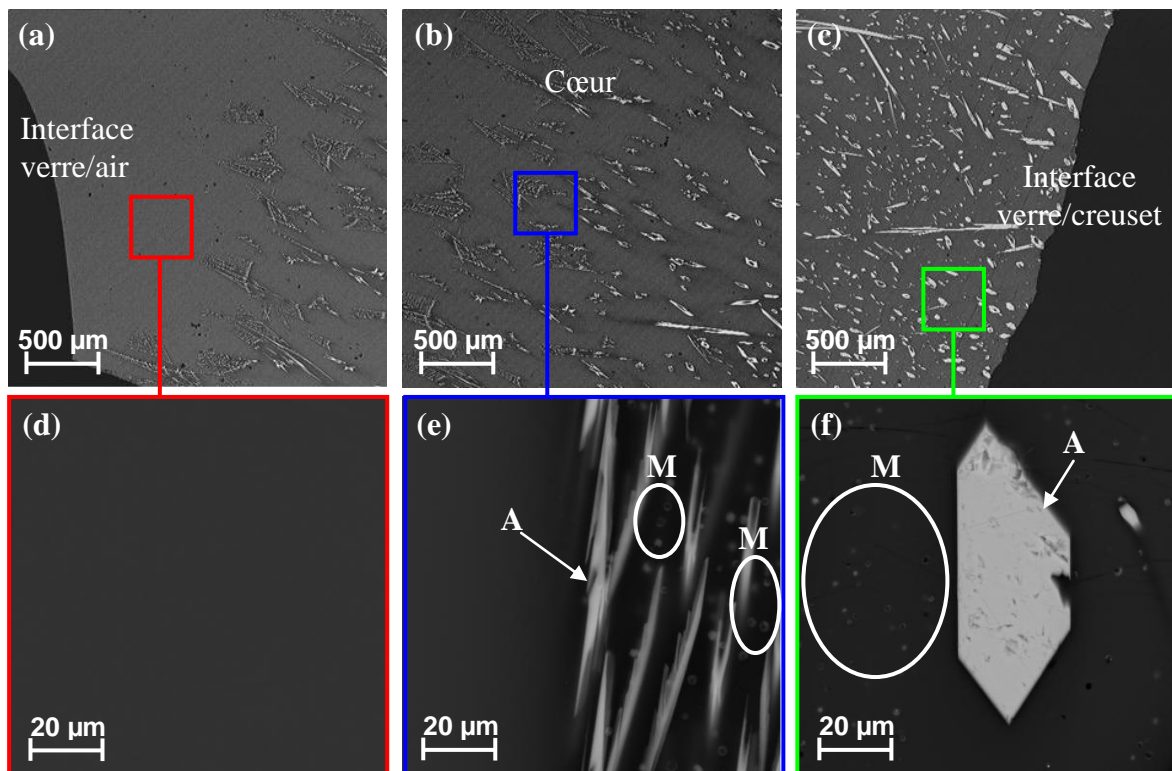
Dans l'échantillon  $\text{Nd}_0$ , la taille des sphérules de molybdates est d'environ 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 5a). Puis, lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente, la taille de ces sphérules décroît progressivement pour atteindre une taille d'environ 200 nm dans l'échantillon  $\text{Nd}_6$  (Figure 5d). Dans les échantillons  $\text{Nd}_8$  et  $\text{Nd}_{10}$ , plus aucune sphérule n'est observée par MEB. Ces deux échantillons sont donc parfaitement homogènes, sans aucune séparation de phase et/ou cristallisation (Figures 5e et 5f). Ainsi, **la microscopie électronique à balayage met en évidence le fait que l'ajout d'oxyde de néodyme au sein de la composition du verre a pour conséquence d'inhiber la séparation de phase et la cristallisation des molybdates.** De plus, il est intéressant de souligner le fait que les sphérules de molybdates disparaissent totalement à partir de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ce qui est en accord avec les observations visuelles et la DRX (Figures 3 et 4, respectivement).

Dans l'échantillon  $\text{Nd}_{12}$  (et  $\text{Nd}_{14}$  non montré sur la figure 5), quelques cristaux d'apatite peuvent être observés à l'interface verre/creuset (Figure 5g) qui n'étaient pas détectés par DRX car présents en trop faible quantité<sup>5</sup>. Finalement, dans l'échantillon  $\text{Nd}_{16}$ , de nombreux

<sup>5</sup> Comme nous l'avons signalé plus haut, des résultats similaires ont été obtenus pour les verres de la série « Lax ». Cependant, il est intéressant de noter que la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  cristallise beaucoup moins que la phase  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , ce qui est en accord avec les travaux de Quintas [2]. Ainsi, pour les verres  $\text{La}_{12}$  et  $\text{La}_{14}$ , aucune cristallisation d'apatite n'est observée au MEB au voisinage de la surface, contrairement aux verres  $\text{Nd}_{12}$  et  $\text{Nd}_{14}$ .



cristaux d'apatite sont observés dans la masse de l'échantillon (Figure 5h), avec une microstructure qui varie selon leur localisation. En effet, d'après la Figure 6, il est possible de distinguer différentes zones. Dans la zone proche de l'interface verre/air (Figure 6a), le verre Nd16 refroidi lentement à 1°C/min est homogène, sans aucune cristallisation. Dans le cœur de l'échantillon (Figure 6b), des cristaux d'apatite peuvent être observés. Ces cristaux sont assez petits (quelques  $\mu\text{m}$  de long), ont une forme d'hexagone creux et se développent suivant une croissance de type sphérolitique. Enfin, dans la zone proche de l'interface verre/creuset, les cristaux d'apatite sont présents en très forte quantité et sont beaucoup plus gros (environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  de long). Ces différentes zones et microstructures rappellent donc parfaitement les observations réalisées sur le verre Nd refroidi lentement à 1°C/min et étudié dans le chapitre précédent (chapitre 3).



**Figure 6.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de verre Nd16 refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) interface verre/air ; (b) cœur ; (c) interface verre/creuset ; (d) grandissement d'une zone située proche de l'interface verre/air ; (e) grandissement d'une zone située dans le cœur de l'échantillon ; (f) grandissement d'une zone située proche de l'interface verre/creuset. A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX).

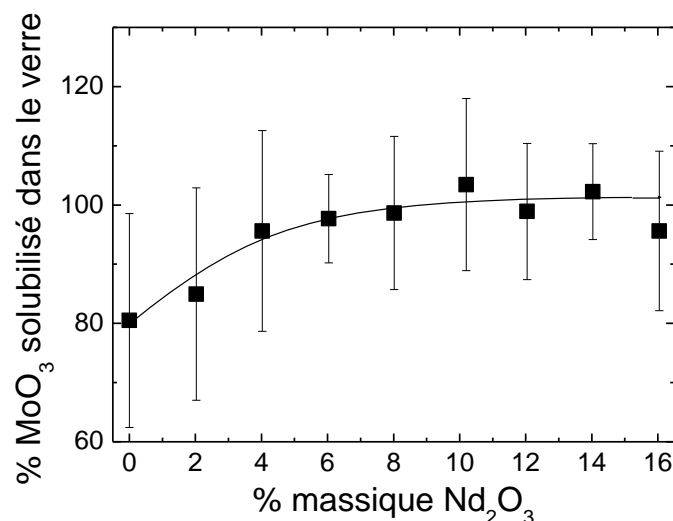
De plus, en observant cet échantillon Nd16 refroidi lentement à 1°C/min à plus fort grandissement, il est possible de mettre en évidence des petites sphérules riches en molybdène, calcium et sodium (analysées par EDX). Celles-ci apparaissent uniquement dans les régions du verre où l'apatite cristallise (Figures 6e et 6f), aucune sphérule n'ayant été observée dans la région homogène du verre Nd16 (Figure 6d). Ces sphérules sont donc situées à l'extrême proximité des cristaux d'apatite. Etant donné qu'aucune phase molybdate n'a été détectée en DRX pour cet échantillon Nd16 refroidi lentement à 1°C/min (Figure 4), il semble logique de penser que ces sphérules sont amorphes et/ou que leur volume est faible et donc

sous le seuil de détection des rayons X. Cependant, la spectroscopie Raman (présentée plus bas Figure 21) a permis de mettre en évidence que ces sphérules étaient bien cristallisées sous forme de molybdates de calcium  $\text{CaMoO}_4$  et également de molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

**Ainsi, l'ensemble de ces résultats montre clairement que l'ajout d'oxyde de néodyme à la composition du verre inhibe progressivement la séparation de phase et la cristallisation des molybdates, avec une disparition totale de ces phases à partir de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Cependant, cet effet est uniquement valable lorsque la phase apatite ne cristallise pas. En effet, si des cristaux d'apatite se forment lors du refroidissement lent (verres Nd12, Nd14 et Nd16), des sphérules de molybdates réapparaissent à proximité des cristaux d'apatite formés.**

### ***1.3. Relation entre la concentration en $\text{Nd}_2\text{O}_3$ et la solubilité du molybdène dans le verre***

Afin d'étudier la relation entre la concentration en oxyde de néodyme et la solubilité du molybdène dans les verres (ou dans les verres résiduels lorsque les échantillons présentent une séparation de phase et/ou une cristallisation), nous avons réalisé des analyses par microsonde électronique sur les échantillons de verres de la série « Ndx » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . La Figure 7 présente le pourcentage  $S$  de molybdène solubilisé (défini comme étant le rapport entre la concentration réelle en  $\text{MoO}_3$  mesurée par microsonde et la concentration théorique en  $\text{MoO}_3$ ) dans les verres (ou verres résiduels), en fonction de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

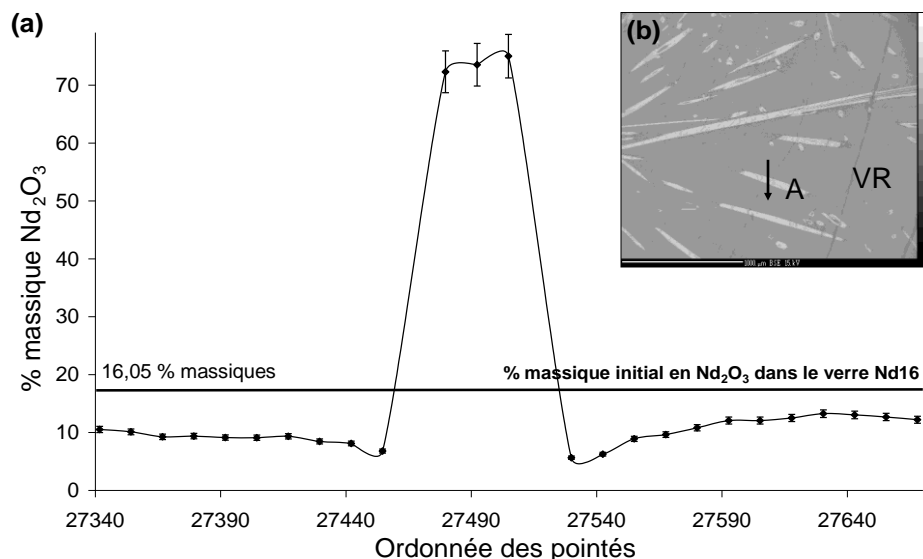


**Figure 7.** Pourcentage  $S$ , déterminé par microsonde, d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  solubilisé dans les échantillons de verres de la série « Ndx » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante, en fonction de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (% massique). Pour chaque teneur en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , les résultats correspondent à une moyenne de 10 mesures. Chaque mesure a été réalisée en effectuant des pointés dans les régions homogènes des échantillons où aucune cristallisation n'a lieu afin de s'assurer que la mesure prend uniquement en compte la composition du verre résiduel, sans aucun cristal d'apatite ou de molybdates. Le métal pur Mo a été utilisé comme standard pour évaluer la composition élémentaire. La composition en oxyde a ensuite été déduite en faisant l'hypothèse de la compensation de charge par les anions oxygène.  $S$  : rapport entre la concentration réelle en  $\text{MoO}_3$  mesurée par microsonde et la concentration théorique en  $\text{MoO}_3$ .

Lorsqu'il n'y a pas d'oxyde de néodyme dans la composition du verre (échantillon Nd0), la solubilité du molybdène dans le verre se situe autour de 80 %, les 20 % restants correspondant au molybdène présent dans les phases molybdates globulaires observées en microscopie (Figure 5a). Ces 80 % correspondent, d'après la composition du verre donnée dans le chapitre 2 (Tableau 2), à 1,3 % molaires de MoO<sub>3</sub> soluble dans le verre. Puis, lorsque Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajouté à la composition du verre, la solubilité du molybdène augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en oxyde de néodyme (Figure 7). La solubilité totale (c'est-à-dire S ~ 100 %) est atteinte à partir de 8 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX (Figure 4) et MEB (Figure 5). En revanche, pour l'échantillon Nd16, il est possible d'observer une légère diminution de la solubilité du molybdène dans le verre (S ~ 95 %). Ceci peut s'expliquer par la réapparition des petites sphérules de molybdates à proximité des cristaux d'apatite (Figures 6e et 6f) et qui vont, de fait, consommer une partie du molybdène solubilisé dans le verre.

Ainsi, il apparaît clairement que la disparition de la séparation de phase et de la cristallisation des molybdates observée en DRX et au MEB correspond à une augmentation de la solubilité du molybdène dans le verre. L'ajout d'oxyde de néodyme à la composition du verre améliore donc cette solubilité. Cependant, dès lors que la concentration en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est trop importante (échantillon Nd16), des cristaux d'apatite sont formés, des sphérules de molybdates réapparaissent alors dans les zones fortement cristallisées en apatite et la solubilité du molybdène dans le verre diminue en conséquence.

Afin de comprendre le lien existant entre la cristallisation d'apatite et la réapparition des sphérules de molybdates, entraînant de fait une diminution de la solubilité du molybdène dans le verre, la distribution de l'oxyde de néodyme a été suivie dans le verre Nd16 refroidi lentement à 1°C/min (Figure 8).



**Figure 8.** Analyse microsonde dans le cœur de l'échantillon Nd16 refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) % massique en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'échantillon Nd16 en fonction de la localisation du pointé (voir la flèche dans la Figure 8b). Les trois points situés autour de 73 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondent aux pointés réalisés sur le cristal d'apatite (la valeur théorique dans la céramique apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> est de 73,8 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (b) Cliché MEB montrant la région de l'échantillon Nd16 sondé par le faisceau d'électron. A : apatite ; VR : verre résiduel.

La mesure a été réalisée en effectuant une série de pointés dans la zone de l'échantillon Nd16 riche en cristaux d'apatite (comme indiqué par la flèche dans la Figure 8b). La Figure 8a montre que, dans cette région fortement cristallisée, le verre résiduel est globalement appauvri en oxyde de néodyme. En effet, pour cette composition, la valeur théorique de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est de 16,05 % massiques alors que dans la région analysée par microsonde, la teneur en oxyde de néodyme n'est jamais supérieure à environ 12 % massiques. De plus, il apparaît que le verre est d'autant plus appauvri en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  que l'analyse microsonde est réalisée à proximité du cristal d'apatite. A l'extrême proximité du cristal d'apatite (c'est-à-dire à moins de 40  $\mu\text{m}$  du cristal), le verre ne contient pas plus de 5 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Ce résultat est logique car les cristaux d'apatite étant riches en néodyme (environ 73,8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ce qui correspond au maximum de la courbe présentée dans la Figure 8a), le verre résiduel situé autour de ces cristaux est par conséquent appauvri en cet élément.

Ainsi, dans l'échantillon Nd16, **à proximité des cristaux d'apatite, la composition du verre résiduel se rapproche de celle d'un verre pauvre en oxyde de néodyme (de type Nd4 ou Nd6) pour lequel les phases molybdates se séparent et cristallisent au cours du refroidissement de la fonte** (Figures 5a-d). Ceci explique donc parfaitement la réapparition des sphérules de molybdates dans les zones fortement cristallisées en apatite de l'échantillon Nd16 refroidi lentement à 1°C/min (Figures 6e et 6f).

#### ***1.4. Effet cinétique de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ sur la cristallisation de la powellite $\text{CaMoO}_4$***

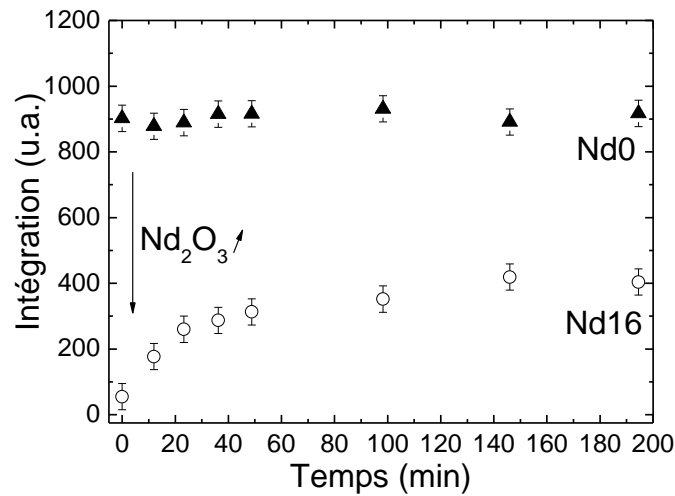
Comme nous venons de le voir, le néodyme améliore la solubilité du molybdène dans le verre en inhibant la séparation de phase et la cristallisation des molybdates. Une expérience de DRX in situ à haute température (750°C) nous a également permis de mettre en évidence un effet cinétique de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sur la cristallisation de la powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

La Figure 9 présente la cinétique de cristallisation de la powellite pour les deux verres extrêmes de notre série « Ndx », à savoir les verres Nd0 et Nd16. Dans ce cas, l'expérience a été réalisée à partir d'une poudre de verre trempé, broyée et tamisée pour atteindre une granulométrie comprise entre 80 et 125  $\mu\text{m}$ . Le traitement thermique réalisé ici n'est pas un refroidissement lent mais un traitement thermique de nucléation (ex situ pendant 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et de croissance (in situ dans le diffractomètre pendant environ 3 h à 750°C)<sup>6</sup>. D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent (chapitre 3), les processus de cristallisation des molybdates sont donc différents de ceux observés en refroidissement lent. Cependant, cette méthode nous permet d'exacerber fortement la cristallisation des différentes phases (en particulier la cristallisation de la powellite) et par conséquent de mettre en

---

<sup>6</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la température de croissance a été fixée à 750°C car c'est une température où la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$  cristallise de façon conséquente.

évidence un effet cinétique qui ne peut pas être observé sur les échantillons refroidis lentement car la cristallisation des molybdates n'est pas assez importante<sup>7</sup>.



**Figure 9.** Cinétique de cristallisation de la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$ , suivie par diffraction des rayons X in situ à haute température ( $750^\circ\text{C}$ ). Le graphe présente l'évolution de l'intégration du pic de diffraction de la powellite situé à  $2\theta = 47,1^\circ$  en fonction du temps, à une température constante de  $750^\circ\text{C}$ , pour les échantillons de verres Nd0 et Nd16. Le temps  $t = 0$  correspond au moment où le four mis en place dans le diffractomètre atteint  $750^\circ\text{C}$  (cela prend environ 15 min pour que le four atteigne la température de consigne). Notons que les échantillons ont été préalablement broyés et tamisés pour atteindre une granulométrie comprise entre 80 et  $125\ \mu\text{m}$  et ont subi un premier traitement (ex situ) de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ .

D'après la Figure 9, il apparaît que la cinétique de cristallisation de la powellite est très rapide dans le verre Nd0. La fraction cristallisée maximale de  $\text{CaMoO}_4$  est atteinte dès le début de l'expérience c'est-à-dire au temps  $t = 0$ . Toute la cristallisation de la powellite s'est donc faite le temps que le four monte à la température de consigne ( $750^\circ\text{C}$ ).

**Puis, dès lors que  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est ajouté à la composition du verre (Nd16), la cinétique de cristallisation de la powellite diminue fortement et la fraction cristallisée maximale atteinte au bout de 3 h de traitement est nettement inférieure à celle obtenue dans le verre Nd0.** Ceci est donc une nouvelle évidence concernant le fait que le néodyme inhibe, ou tout du moins diminue fortement dans le cas de cette expérience, la cristallisation des molybdates.

### ***1.5. Conclusion sur l'effet des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre***

Au regard de tous les résultats présentés ci-dessus, un point très important peut être identifié. **De 0 à 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de néodyme a un effet bénéfique sur la solubilité du molybdène dans le verre et à partir de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la solubilité totale du molybdène est obtenue.** Cela a pu être mis en évidence par les différents points suivants:

<sup>7</sup> Rappelons que dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence le fait que le mécanisme prédominant lors du refroidissement lent de la fonte est la séparation de phase tandis que le mécanisme prédominant en nucléation et croissance (à  $750^\circ\text{C}$ ) est la cristallisation.

- Les clichés MET des échantillons de verres trempés (Figure 2) révèlent que l'ajout d'une faible quantité d'oxyde de néodyme à la composition du verre (dès 2 % massiques) entraîne la disparition de la micro-séparation de phase verre-verre.
- Les observations réalisées à l'œil nu sur les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (Figure 3) montrent clairement que ceux-ci deviennent transparents à partir de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , signe de la disparition d'un phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation.
- Les résultats de DRX obtenus sur les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (Figure 4) révèlent une diminution progressive de la tendance à la cristallisation de  $\text{CaMoO}_4$  (et de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  d'après la spectroscopie Raman présentée plus bas) de 0 à 6 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Au-delà de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , plus aucune phase molybdate cristallisée n'est détectée.
- Les clichés MEB des échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (Figure 5) montrent la diminution progressive de la taille des sphérules de molybdates de 0 à 6 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Au-delà de 8 % massiques en oxyde de néodyme, plus aucune sphérule de molybdate n'est observée et le verre reste homogène (tant que l'apatite n'est pas formée).
- Les analyses microsonde réalisées sur les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (Figure 7) révèlent une augmentation progressive de la solubilité du molybdène dans le verre de 0 à 6 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Au-delà de 8 % massiques en oxyde de néodyme, la quantité de molybdène dans le verre n'évolue plus (tant que l'apatite ne cristallise pas), ceci étant corrélé de façon évidente à la disparition des phases molybdates.
- L'expérience de DRX in situ en température confirme les résultats précédents et met en évidence le fait que l'oxyde de néodyme diminue la cinétique de cristallisation de la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$  ainsi que la fraction cristallisée maximale atteinte (Figure 9).

Tous ces résultats sont en accord et révèlent le fait que l'ajout d'oxyde de néodyme à la composition d'un verre aluminoborosilicaté simplifié riche en molybdène entraîne une forte diminution de la tendance à la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  améliore donc la solubilité du molybdène dans le verre<sup>8</sup>. **Ainsi, concernant l'application nucléaire, il est intéressant de souligner que l'ajout d'une concentration importante de terres rares à la composition du verre (au moins 8 % massiques) est bénéfique pour éviter la séparation de phase et la cristallisation des molybdates au cours du refroidissement de la fonte.** Ceci est d'autant plus intéressant que la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  présente une très faible durabilité chimique et est donc à proscrire pour une application nucléaire. **Cependant, il est important de noter que la concentration en terres rares ne**

---

<sup>8</sup> Cet effet est également observé lorsque la totalité du néodyme est remplacé par du lanthane (série « Lax »).

**doit pas être trop élevée. En effet, lorsque la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dépasse 12 % massiques, la phase apatite cristallise au cours du refroidissement de la fonte** (Figures 4, 5g et 5h.). Dans ce cas, le verre résiduel est appauvri en élément constitutif de la phase, c'est-à-dire essentiellement en néodyme et par conséquent les sphérules de molybdates réapparaissent dans ces zones fortement cristallisées.

*Remarques* : comme nous l'avons mentionné plus haut, **la nature de la terre rare n'a pas d'influence sur l'amélioration de la solubilité du molybdène dans le verre ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  ont le même effet bénéfique sur la solubilité du molybdène dans le verre)**. En revanche, elle a une influence sur la cristallisation de l'apatite (voir note de bas de page n°5) et donc sur la réapparition des molybdates dans le verre. En effet, pour la série de verres « Lax », l'apatite cristallise uniquement à partir de 16 % massiques en  $\text{La}_2\text{O}_3$  (et non pas 12 % massiques comme dans la série « Ndx »). La réapparition des sphérules de molybdate est donc plus tardive dans la série « Lax » par comparaison avec la série « Ndx ».

Une autre remarque concerne la nature de l'élément améliorant la solubilité du molybdène dans le verre. Afin de savoir si d'autres éléments peuvent avoir le même effet que les terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre, une autre série de verre a été synthétisée et étudiée (uniquement en refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), en remplaçant totalement la terre rare par un autre élément (Zn, Zr, Ba ou Fe). Les résultats obtenus pour cette série sont présentés dans l'annexe 3.

Pour finir, notons que dans le cadre de sa thèse, Loiseau [3] avait observé un effet important de l'ajout de terres rares (néodyme) sur la cristallisation de la zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) dans des verres aluminosilicatés riches en calcium. Il avait notamment montré que le nombre de germes par unité de volume qui se formait à l'issue d'un traitement thermique de recuit de 2 h à  $775^\circ\text{C}$  et de nucléation de 2 h à  $810^\circ\text{C}$  diminuait progressivement lorsque la teneur en oxyde de néodyme augmentait.

## **2. Rôle structural des terres rares dans le verre et impact sur l'environnement du molybdène**

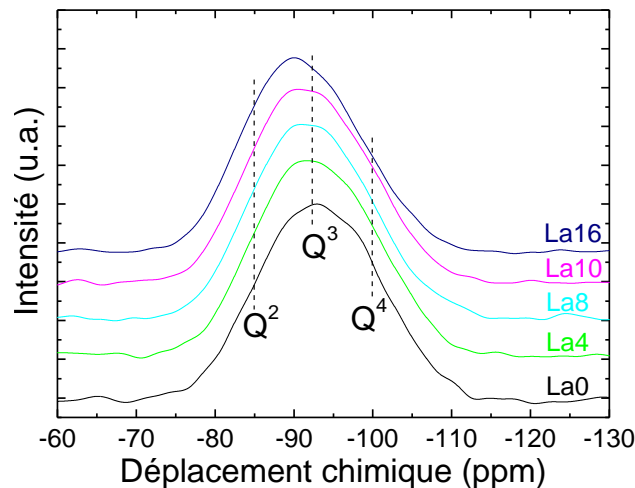
Afin de comprendre l'impact de l'ajout d'oxyde de terres rares (TR) sur la solubilité du molybdène dans le verre et de savoir s'il existe une corrélation entre cet effet et des changements structuraux locaux induits par l'introduction de teneurs croissantes en cations  $\text{TR}^{3+}$ , une étude structurale a été réalisée par spectroscopie RMN, Raman et absorption optique. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans cette partie.

## 2.1. Impact des terres rares sur la structure du réseau aluminoborosilicaté et sur la distribution des cations compensateurs de charge

L'impact des terres rares sur la structure du verre a été principalement étudié par spectroscopie RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ )<sup>9</sup>. L'ion  $\text{Nd}^{3+}$  étant paramagnétique, il induit un élargissement des spectres RMN conduisant à une perte importante de résolution. Les verres présentés dans cette sous-partie sont donc les verres trempés de la série « Lax » (à l'exception de la Figure 11 qui présente les verres de la série « Ndx »), qui ont la même composition molaire que les verres de la série « Ndx », mais où la totalité de l'oxyde de néodyme a été substitué par l'oxyde de lanthane.

### 2.1.1. Impact de $\text{TR}_2\text{O}_3$ sur l'environnement du silicium

Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des verres de la série « Lax » (verres La0, La4, La8, La10 et La16) se présentent sous la forme d'un signal large centré vers -90 ppm (Figure 10).



**Figure 10.** Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  normalisés en intensité des verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Les traits verticaux en pointillé indiquent les déplacements chimiques approximatifs auxquels sont attendues les différentes unités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  ( $\text{Q}^4$  vers -100 ppm,  $\text{Q}^3$  vers -92 ppm,  $\text{Q}^2$  vers -85 ppm [4]).

Ce signal large s'explique par la présence d'atomes d'oxygène non-pontants (NBOs) au sein du polyèdre de coordination  $\text{SiO}_4$  qui modifie l'écrantage chimique du noyau  $^{29}\text{Si}$  et qui se manifeste par l'existence de plusieurs composantes pouvant être attribuées aux différents types d'entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  ( $n$  représente le nombre d'atome d'oxygène non-pontants). De plus, la présence de seconds voisins dans la seconde sphère de coordination du silicium perturbe également l'écrantage chimique du noyau  $^{29}\text{Si}$  et provoque l'apparition de nouvelles contributions dues à des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  légèrement différentes (en raison de la présence de

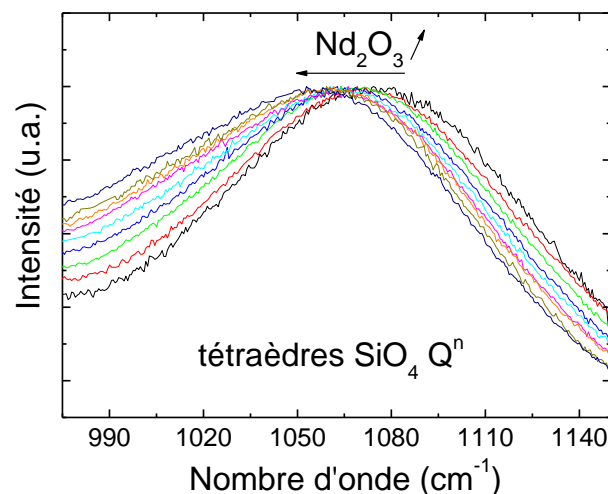
<sup>9</sup> La spectroscopie Raman a également été utilisée pour étudier les changements structuraux induits par l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare. Cependant, la présence d'oxyde de molybdène dans le verre induit la présence d'une bande très intense située à proximité de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ , ce qui rend cette dernière peu exploitable. Nous avons donc choisi de nous servir de la spectroscopie Raman essentiellement pour suivre l'évolution de l'environnement du molybdène dans le verre (voir § 2.2.). La structure du réseau vitreux sera donc quant à elle principalement étudiée par RMN.



seconds voisins de natures différentes). La diversité des seconds voisins formateurs (Si, B, Al) et modificateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) possibles présents dans nos verres conduit donc à des contributions très larges, ce qui rend l'extraction des proportions des différentes entités  $Q^n$  très délicate. La description de ces spectres restera donc uniquement qualitative (suivi de l'évolution globale de la bande des  $Q^n$  en fonction des changements de composition).

Ainsi, d'après la Figure 10, il apparaît que l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de lanthane a pour conséquence un faible déplacement de l'ensemble du signal vers les valeurs moins négatives de déplacement chimique. Ceci suggère donc que **l'environnement du silicium est modifié par l'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$** . Cette évolution vers les valeurs moins négatives de déplacement chimique lorsque la concentration en terre rare augmente est en accord avec les résultats reportés dans la littérature par Bardez [5] pour des verres aluminoborosilicatés contenant de l'oxyde de néodyme ou de l'oxyde de lanthane et par Schaller *et al.* [6] pour des verres de silicate de sodium contenant de l'oxyde de lanthane. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que **le lanthane joue le rôle de modificateur de réseau et génère une dépolymérisation du réseau vitreux en créant des NBOs** (par analogie avec le rôle structural des oxydes alcalins et alcalino-terreux dans les verres silicatés, chaque mole de  $\text{La}_2\text{O}_3$  introduite dans la composition du verre doit créer 6 moles d'atomes d'oxygène non-pontants) [7-10].

Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie Raman. La Figure 11 présente la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 Q^n$  dans les différents verres de la série «  $\text{Nd}_x$  » (les spectres Raman complets sont présentés dans le § 2.2., Figure 19).



**Figure 11.** Spectres Raman des verres trempés de la série «  $\text{Nd}_x$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) centrés sur la région  $975\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  afin de suivre l'évolution de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 Q^n$  dans le verre avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . L'intensité du maximum de la bande a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres.

De la même façon que le signal RMN présenté dans la Figure 10, cette large bande correspond en réalité à une combinaison de plusieurs bandes associées aux vibrations des différentes entités  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ... Cette bande pourrait donc être déconvoluée afin de suivre l'évolution des différentes composantes en fonction de la concentration en oxyde de néodyme introduite dans le verre. Cependant, comme nous l'avons évoqué plus haut (voir note de bas

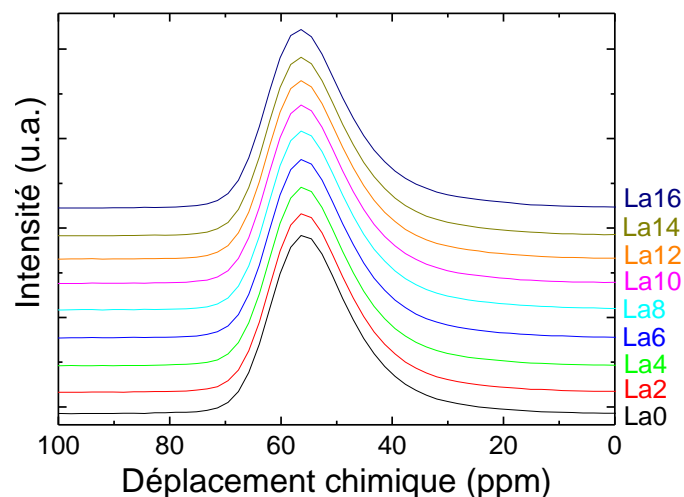
de page n°9), la présence sur nos spectres d'une bande intense située autour de  $900\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre (dont l'évolution sera détaillée dans le § 2.2.) rend cette déconvolution impossible. L'interprétation de l'évolution observée dans la Figure 11 reste donc uniquement qualitative.

Ainsi, il apparaît que la bande de vibration des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^n$  se déplace vers les basses fréquences lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente dans le verre. De la même façon que pour les spectres RMN, ceci suggère que **l'environnement du silicium est modifié par l'ajout de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$** . Ce résultat peut être expliqué par la création d'entités  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  au dépend des entités  $\text{Q}^4$  (dépolymérisation avec création de NBOs). D'autre part, la liaison ionique forte existant entre les cations  $\text{Nd}^{3+}$  et les NBOs des entités  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  induit une diminution de leur fréquence de vibration par rapport aux entités  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  initialement associées aux cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui peut également contribuer au déplacement observé vers les basses fréquences [4-6]. Cette évolution est en accord avec les résultats de Li *et al.* [11] et Utegulov *et al.* [7] sur des verres silicatés à teneurs croissantes en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  respectivement.

**Ainsi, quelle que soit la terre rare introduite dans le verre ( $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), celle-ci joue le rôle de modificateur de réseau et induit une dépolymérisation du réseau vitreux [5-11].**

### 2.1.2. Impact de $\text{La}_2\text{O}_3$ sur l'environnement de l'aluminium

La RMN  $^{27}\text{Al}$  permet de sonder l'environnement de l'aluminium, qui est un autre élément formateur de réseau présent dans nos verres. Les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des verres de la série « Lax » sont présentés dans la Figure 12.

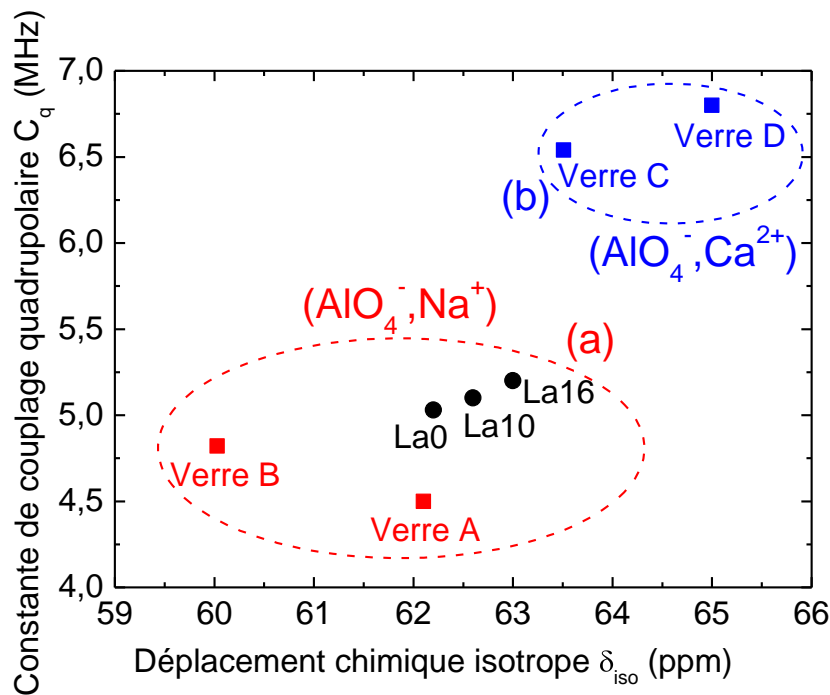


**Figure 12.** Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  normalisés en intensité des verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

Tous les spectres présentent un signal centré vers 56 ppm, qui n'évolue pas de façon significative avec l'augmentation de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cela signifie donc que **quelle que soit la teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans le verre, les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont exclusivement présents en**

**coordinence 4** (les unités Al(IV) sont attendue vers +60 ppm, les unités Al(V) sont attendues entre +25 et +40 ppm et celle des unités Al(VI) entre -15 et +20 ppm [12]). Ces résultats sont en accord avec les études menées par Bardez et Quintas sur des compositions de verres similaires mais sans oxyde de molybdène qui ont montré que la totalité de l'aluminium présent dans ces verres était en coordinence 4 [2,5,13].

Le traitement des spectres MAS a été réalisé par Thibault Charpentier du Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay [2,14,15]. Les données MAS permettent d'extraire les différents paramètres RMN et en particulier d'avoir accès aux évolutions du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  (qui nous apporte des informations sur l'environnement local du noyau  $^{27}\text{Al}$ ) et de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$ , pour les différents verres de la série « Lax ». La Figure 13 présente l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire en fonction du déplacement chimique isotrope pour les verres La0, La10 et La16. Les autres verres ne sont pas présentés sur la figure pour plus de visibilité.



**Figure 13.** Evolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  des noyaux  $^{27}\text{Al}$  pour les verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et pour des verres de référence appelés A, B, C et D. Pour les verres de la série « Lax », les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  ont été extraites à partir des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Pour les verres A, B, C et D, les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  sont issues de la littérature [2,5]. Les compositions nominales des verres A à D sont les suivantes (% molaire) : 61,81 $\text{SiO}_2$  – 3,05 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,94 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 20,74 $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,90 $\text{ZrO}_2$  – 3,56 $\text{La}_2\text{O}_3$  (verre A) ; 76,92 $\text{SiO}_2$  – 11,54 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11,54 $\text{Na}_2\text{O}$  (verre B) ; 58,47 $\text{SiO}_2$  – 8,89 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,00 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 26,62 $\text{CaO}$  (verre C) ; 61,81 $\text{SiO}_2$  – 3,05 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,94 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 20,74 $\text{CaO}$  – 1,90 $\text{ZrO}_2$  – 3,56 $\text{La}_2\text{O}_3$  (verre D). Les zones entourées en pointillés correspondent aux verres pour lesquels les entités  $\text{AlO}_4$  sont totalement (ou presque totalement) compensées par des ions  $\text{Na}^+$  (a) ou par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (b).

En ce qui concerne l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire, des résultats reportés dans la littérature ont montré qu'elle serait liée à la distorsion des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  [16]. Elle dépendrait donc principalement de l'angle O-Al-O (idéalement égal à  $109,5^\circ$  pour

un tétraèdre parfait) [17] et dans une moindre mesure de la distance Al-O. Le déplacement chimique isotrope serait quant à lui sensible à la valeur de l'angle Si-O-Al (noté  $\alpha$ ). En effet, en compilant un certain nombre de données bibliographiques concernant les minéraux aluminosilicatés, Angeli *et al.* ont mis en évidence la corrélation linéaire suivante :  $\delta_{iso} = -0,508\alpha + 133,7$  [18]. Dans notre cas, la constante de couplage quadrupolaire et le déplacement chimique isotrope évoluent très peu entre les verres La0 et La16 (Figure 13). Cela signifie donc que l'augmentation de la concentration en  $La_2O_3$  dans le verre induit peu de distorsions des tétraèdres  $AlO_4$  et ne modifie que très faiblement la valeur de l'angle Si-O-Al ( $\alpha = 140,7^\circ$  pour La0 et  $\alpha = 139,2^\circ$  pour La16 d'après la formule d'Angeli *et al.* [18]).

De plus, d'autres études reportées dans la littérature [19-21] ont mis en évidence le rôle de la force de champ  $F$  de l'ion compensateur de charge de l'unité  $AlO_4$  sur l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire, attribuable à une augmentation de la dissymétrisation du gradient de champ électrique autour du noyau d'aluminium lorsque  $F$  augmente. Les valeurs de  $C_q$  sont donc d'autant plus importantes que la force de champ de l'ion compensateur de charge est élevée (Figure 13). Ainsi, lorsque l'excès de charge négative des unités  $AlO_4$  est essentiellement compensé par les ions  $Na^+$  (verres A et B, Figure 13), la constante de couplage quadrupolaire se situe autour de 4,5-5,5 MHz. En revanche, lorsque l'excès de charge négative des unités  $AlO_4$  est essentiellement compensé par des ions  $Ca^{2+}$  (verres C et D, Figure 13), la constante de couplage quadrupolaire se situe autour de 6,5-7 MHz<sup>10</sup>.

En comparant les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  des verres de référence (A, B, C et D) et des verres de la série « Lax », il apparaît que **quelle que soit la concentration en  $La_2O_3$  dans le verre, la compensation de charge des unités  $AlO_4$  est toujours assurée par les mêmes ions modificateurs, à savoir préférentiellement les ions  $Na^+$** , bien que la quantité d'ions  $Ca^{2+}$  soit importante (dans les verres de la série « Lax », le rapport  $CaO/Na_2O = 0,5$ ). Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par Bardez et Quintas [2,5,13,22].

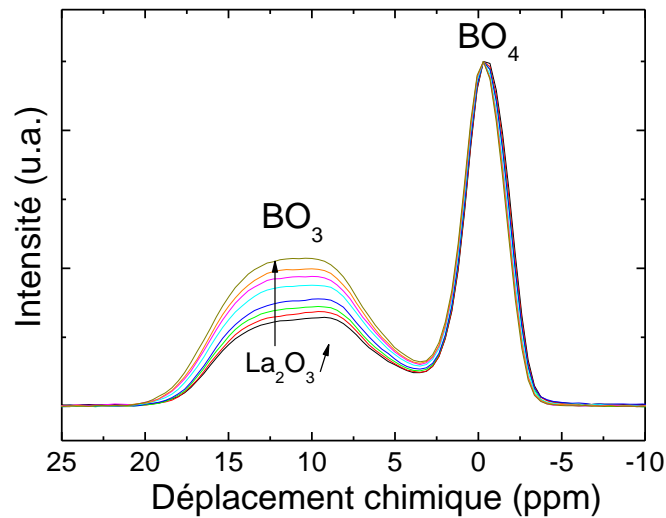
### 2.1.3. Impact de $La_2O_3$ sur l'environnement du bore

Un autre formateur de réseau présent dans nos verres est le bore. L'évolution de la spéciation du bore dans le réseau vitreux a donc été étudiée en fonction de la concentration en oxyde de lanthane. Les spectres RMN MAS  $^{11}B$  sont présentés dans la Figure 14.

Chaque spectre est constitué de deux principales résonances. La première est symétrique et centrée autour de 0 ppm. Elle correspond aux unités tétraédriques  $BO_4$ . La seconde est asymétrique (forme induite par l'élargissement quadrupolaire au second ordre) et située autour de 10 ppm. Elle correspond aux unités trigonales  $BO_3$ . Une variation significative des proportions relatives de ces deux espèces de bore est mise en évidence lorsque la concentration en  $La_2O_3$  augmente. En effet, il apparaît que **le rapport  $BO_3/BO_4$  augmente avec la teneur en  $La_2O_3$  dans le verre** (Figure 14), tendance qui a déjà été observée par

<sup>10</sup> Notons que l'augmentation de la force de champ de l'ion compensateur de charge peut également entraîner, dans certains cas, une augmentation de la valeur du déplacement chimique isotrope (Figure 13).

Bardez sur des compositions de verres similaires (mais ne contenant pas d'oxyde de molybdène) [5]. Afin d'extraire les proportions relatives des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ , les différents spectres ont été déconvolués par Thibault Charpentier, en suivant un modèle présenté dans la référence bibliographique [15] et décrite ci-dessous.



**Figure 14.** Spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  normalisés (sur la même amplitude de la résonance de  $\text{BO}_4$ ) des verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

La simulation des spectres a été réalisée en utilisant le jeu de paramètres présenté dans le Tableau 1. Quatre composantes ont été considérées pour la déconvolution : deux composantes pour les unités  $\text{BO}_3$  (des unités  $\text{BO}_3$  « ring » agencées sous forme d'anneaux boroxol comme dans le verre  $\text{B}_2\text{O}_3$  pur et des unités  $\text{BO}_3$  « non-ring » diluées dans le réseau vitreux silicaté) [19,23,24] et deux composantes pour les unités  $\text{BO}_4$ . Ces deux dernières seraient associées, d'après Du et Stebbins [24,25], à des environnements de type danburite (unités  $\text{BO}_4$  entourées de trois silicium et d'un bore) et reedmergnerite (unités  $\text{BO}_4$  entourées de quatre silicium).

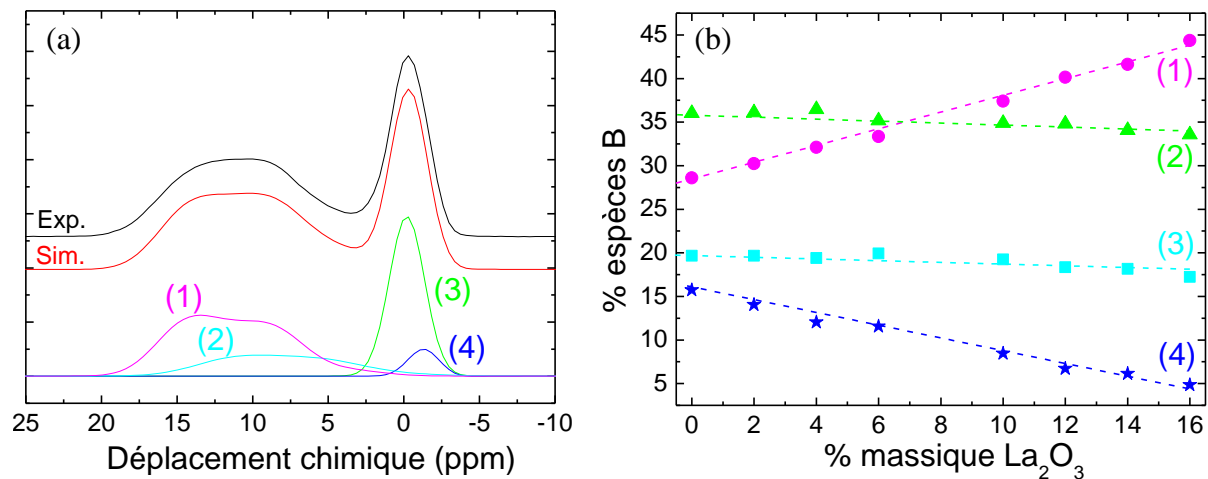
Composantes	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$g$ (ppm)	$\eta$
<b><math>\text{BO}_3</math> ring</b>	17,8	2,57	1,74	0,2
<b><math>\text{BO}_3</math> non-ring</b>	15,1	2,67	2,35	0,2
<b><math>\text{BO}_4</math> (3Si,1B)</b>	0,1	0,4	1,15	0,6
<b><math>\text{BO}_4</math> (4Si)</b>	-1,45	0,2	1,15	0,6

**Tableau 1.** Paramètres RMN utilisés pour la simulation des spectres des verres de la série « Lax » à l'aide de différentes unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ .  $\delta_{\text{iso}}$  : déplacement chimique ;  $C_q$  : constante de couplage quadrupolaire ;  $g$  : élargissement gaussien ;  $\eta$  : constante d'asymétrie. Ces paramètres n'ont pas été affinés verre par verre<sup>11</sup>. La faible valeur de  $C_q$  des unités  $\text{BO}_4$  est due à une distribution plus symétrique de la charge électronique par rapport aux triangles  $\text{BO}_3$ .

<sup>11</sup> Il est possible d'affiner les paramètres RMN pour chaque verre dans le but de déconvoluer au mieux les spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  et de quantifier la contribution des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  au % près. Cependant, dans notre cas, nous nous intéressons principalement à la tendance d'évolution des différentes entités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ , ce qui ne nécessite pas de déconvoluer les verres un à un. Tous les verres de la série « Lax » ont donc été ajustés en même temps, avec les mêmes paramètres RMN (à savoir ceux présentés dans le Tableau 1) mais avec des intensités variables.

Notons que ces auteurs ont également proposé une troisième composante qui correspondrait à des unités  $\text{BO}_4$  entourées de deux silicium et deux bore [25]. Cependant, cette contribution ne serait significative que pour des compositions où le rapport  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  est faible (0,5), ce qui n'est pas le cas dans les verres de la série « Lax » ( $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 5,5$ ). Cette dernière contribution n'a donc pas été considérée pour les simulations de nos spectres RMN.

Le Tableau 2 et la Figure 15b présentent l'évolution des proportions relatives des différentes unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  obtenues à l'issue de la déconvolution des spectres RMN (un exemple de déconvolution est donné dans la Figure 15a), en fonction de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



**Figure 15.** (a) Exemple de déconvolution du spectre RMN MAS  $^{11}\text{B}$  du verre La16. (b) Variation du pourcentage relatif d'unités tétraédriques  $\text{BO}_4$  et d'unités trigonales  $\text{BO}_3$  en fonction de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  (% massique). (1)  $\text{BO}_3$  (ring); (2)  $\text{BO}_3$  (non-ring); (3)  $\text{BO}_4$  (3Si,1B) danburite; (4)  $\text{BO}_4$  (4Si) reedmergnerite.

Verre	% $\text{BO}_4$ total ( $\text{N}_4$ )	% $\text{BO}_3$ total
La0	51,7	48,3
La2	50,1	49,9
La4	48,5	51,5
La6	46,7	53,3
La10	43,3	56,7
La12	41,5	58,5
La14	40,2	59,8
La16	38,4	61,6

**Tableau 2.** Pourcentages relatifs des unités  $\text{BO}_3$  (1 + 2 dans la Figure 15) et  $\text{BO}_4$  (3 + 4 dans la Figure 15) obtenus à l'issue de la déconvolution des spectres RMN des différents verres de la série « Lax ».

Plusieurs observations peuvent être faites :

- De façon générale, la Figure 15b et le Tableau 2 mettent en évidence le fait que la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  (3 + 4) (appelée  $\text{N}_4$ ) décroît lorsque la concentration en oxyde

de lanthane augmente ( $N_4 = 51,7\%$  pour le verre La0 et  $N_4 = 38,4\%$  pour La16). Cela signifie donc qu'une partie des ions  $\text{Na}^+$  initialement compensateurs de charge des unités  $\text{BO}_4$  (préférentiellement par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  [15,26,27]) vient vraisemblablement à proximité des polyèdres de lanthane, en seconde sphère de coordination, afin de compenser leur excès de charge négative (voir chapitre 1 pour plus de détails sur l'environnement des terres rares dans les verres silicatés). Cela révèle également l'existence d'une compétition entre le bore et le lanthane pour s'associer aux compensateurs de charge.

- En s'intéressant plus précisément aux deux composantes associées aux unités  $\text{BO}_4$ , il apparaît que seule la proportion des unités  $\text{BO}_4$  de type reedmergnerite (4) diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  tandis que la proportion des unités  $\text{BO}_4$  de type danburite (3) ne varie que très peu.
- En ce qui concerne les deux composantes associées aux unités  $\text{BO}_3$ , la proportion des unités  $\text{BO}_3$  « ring » (1) augmente avec l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans le verre, tandis que la proportion des unités  $\text{BO}_3$  « non-ring » (2) n'évolue quasiment pas.

Ces deux dernières observations semblent montrer que les atomes de bore isolés autour d'atomes de silicium ( $\text{BO}_4$  (4Si)) ont plus facilement tendance à passer d'une coordinence 4 à une coordinence 3. En revanche, les unités  $\text{BO}_3$  qui se forment suite à l'augmentation de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  tendent apparemment à se regrouper pour former des anneaux boroxol ( $\text{BO}_3$  « ring »). Ces résultats sont en accord avec les travaux d'Angeli *et al.* sur des verres borosilicatés à teneurs croissantes en oxyde de calcium ou en oxyde de zirconium [15].

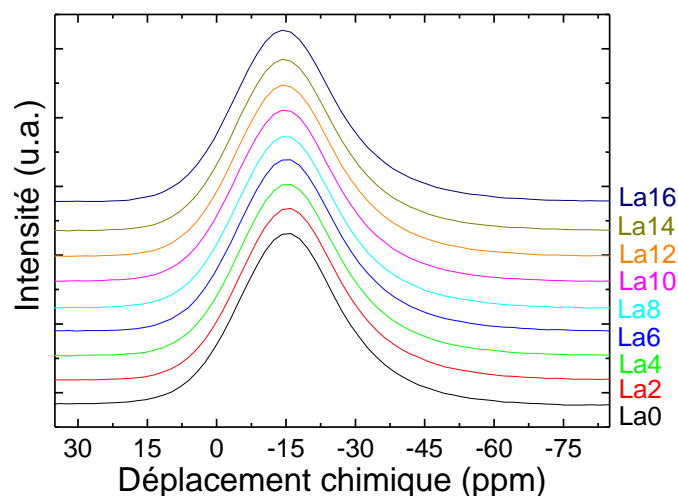
*Remarque* : les spectres Raman des verres de la série « Ndx » présentés plus bas (§ 2.2., Figure 19) confirment les résultats obtenus par RMN MAS  $^{11}\text{B}$  pour les verres de la série « Lax ». En effet, il apparaît sur ces spectres que l'intensité de la bande Raman située vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  et associée aux vibrations d'élongation des liaisons B-O au sein des unités  $\text{BO}_3$  augmente lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente. Cependant, l'évolution de l'intensité observée pour la bande Raman est très faible, et c'est la raison pour laquelle ce résultat est uniquement présenté comme une remarque qui vient étayer les résultats des spectres RMN, dont les évolutions sont beaucoup plus significatives.

Une autre remarque concerne le choix des différentes composantes utilisées pour déconvoluer les spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$ . Dans cette étude, nous avons choisi de considérer deux composantes pour les unités  $\text{BO}_3$ , à savoir les unités  $\text{BO}_3$  « ring » et « non-ring ». Cependant, dans la littérature, certains auteurs utilisent plutôt des composantes  $\text{BO}_3$  symétriques (atome de bore lié à trois BOs) et non symétriques (atome de bore lié à un ou deux NBOs), dont les paramètres RMN diffèrent peu de ceux obtenus pour les unités  $\text{BO}_3$  « ring » et « non-ring » [2]. Il est donc important de noter que le choix du type de composantes  $\text{BO}_3$  à considérer pour la déconvolution des spectres est assez délicat et les unités  $\text{BO}_3$  symétriques et non

symétriques auraient éventuellement pu être utilisées dans notre étude à la place des unités  $\text{BO}_3$  « ring » et « non-ring ». Par ailleurs, deux composantes ont également été considérées pour les unités  $\text{BO}_4$ , en supposant qu'il n'y avait pas d'interaction entre le bore et le lanthane. Néanmoins, la quantité de bore étant relativement importante dans nos verres (voir Tableau 2, chapitre 2), il est possible qu'une interaction entre le bore et le lanthane existe, auquel cas les deux composantes  $\text{BO}_4$  considérées n'auraient plus vraiment de sens. Les résultats concernant l'évolution des deux composantes  $\text{BO}_4$  de type danburite et reedmergnerite est donc à prendre avec précaution (toutefois et dans un soucis de cohérence, nous conserverons ce type de déconvolution dans le chapitre 5). Le résultat le plus important de cette étude reste l'augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  avec l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , qui est indépendant des composantes considérées pour la déconvolution des spectres.

#### 2.1.4. Impact de $\text{La}_2\text{O}_3$ sur l'environnement du sodium

Afin de compléter l'étude de l'environnement des éléments constitutifs du réseau vitreux (Si, Al, B), l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur l'évolution de la distribution des ions  $\text{Na}^+$  a également été étudié. Les spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  des verres de la série « Lax » sont présentés dans la Figure 16.



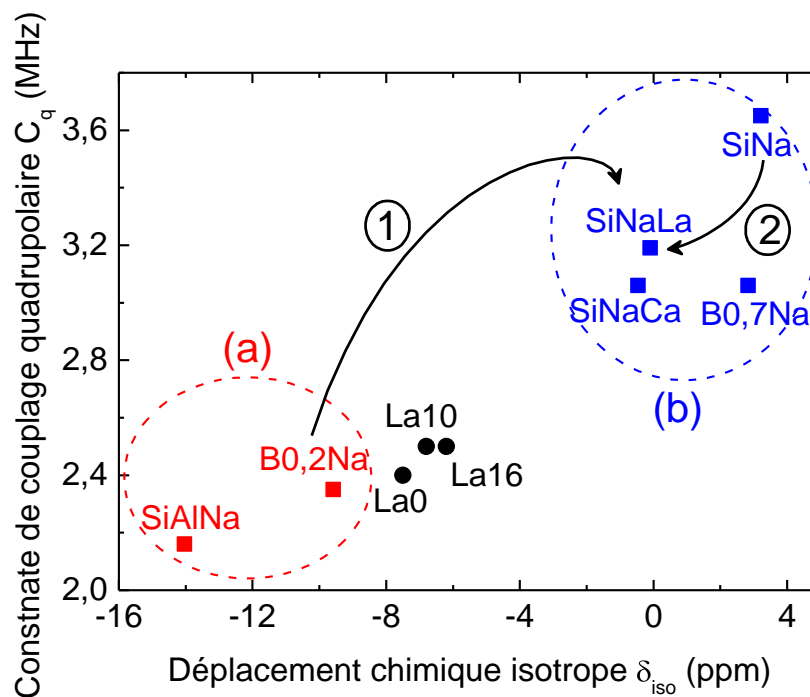
**Figure 16.** Spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  normalisés en intensité des verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

Tous les spectres présentent un signal centré vers -15 ppm, qui n'évolue pas de façon significative à mesure que la concentration en oxyde de lanthane augmente. Ceci laisse donc à penser que l'environnement moyen des ions  $\text{Na}^+$  au sein du réseau vitreux n'évolue pas pour les différents verres de la série « Lax ». Ce résultat paraît assez surprenant si on considère les spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  (Figures 14 et 15b et Tableau 2) qui mettent clairement en évidence une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  avec l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En effet, la diminution de la proportion d'unité  $\text{BO}_4$  au sein du réseau vitreux induit nécessairement un changement de rôle d'une partie des ions  $\text{Na}^+$  qui compensent initialement l'excès de charge négative de ces unités. Cependant, d'après le traitement de ces spectres (voir § 2.1.3.), il



apparaît que pour le verre La16 par exemple, où la quantité d'oxyde de lanthane introduite dans la composition du verre est la plus importante (à savoir 3,54 % molaires en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), la transformation d'une partie des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  libère 0,77 % molaires de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui représente seulement 5,4 %<sup>12</sup> de la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  nécessaire pour que tout le lanthane soit incorporé dans le verre sous forme de polyèdres isolés  $\text{LaO}_7$  ou  $\text{LaO}_8$ . Il faut donc aller plus loin dans l'interprétation des résultats RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  et considérer d'autres ions  $\text{Na}^+$  que ceux qui sont initialement compensateurs de charge des unités  $\text{BO}_4$ .

Le traitement des spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  nous a permis d'obtenir des informations sur l'évolution du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  et de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  du sodium (Figure 17).



**Figure 17.** Evolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  des noyaux  $^{23}\text{Na}$  pour les verres de la série « Lax » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et pour des verres de référence appelés SiAlNa, B0,2Na, SiNaCa, SiNaLa, B0,7Na et SiNa. Pour les verres de la série « Lax », les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  ont été extraites à partir des spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$ . Pour les verres de références, les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  sont issues de la littérature [2]. Les compositions nominales des verres de référence sont les suivantes (% molaire) : 76,92 $\text{SiO}_2$  – 11,54 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11,54 $\text{Na}_2\text{O}$  (verre SiAlNa) ; 83,3 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 16,7 $\text{Na}_2\text{O}$  (verre B0,2Na) ; 71,21 $\text{SiO}_2$  – 16,78 $\text{Na}_2\text{O}$  – 12,01 $\text{CaO}$  (verre SiNaCa) ; 74,38 $\text{SiO}_2$  – 21,29 $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,15 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 4,18 $\text{La}_2\text{O}_3$  (verre SiNaLa) ; 58,8 $\text{B}_2\text{O}_3$  – 41,2 $\text{Na}_2\text{O}$  (verre B0,7Na) ; 80,93 $\text{SiO}_2$  – 19,07 $\text{Na}_2\text{O}$  (verre SiNa). Les zones entourées en pointillés correspondent aux verres pour lesquels les ions  $\text{Na}^+$  sont uniquement compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$  (a) ou sont uniquement modificateurs de réseau (c'est-à-dire près des NBOs) (b). (1) : Transformation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{BO}_4^-$ )  $\rightarrow$   $\text{BO}_3$  + ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{O-Si}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ). (2) : Passage ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{O-Si}$ )  $\rightarrow$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{O-Si}$ ).

Le déplacement chimique isotrope du sodium est sensible à l'environnement local des cations  $\text{Na}^+$  et notamment à la distance moyenne Na-O. Dans la littérature, plusieurs relations empiriques ont été proposées pour relier le déplacement chimique isotrope du sodium à la

<sup>12</sup> Pour que l'environnement de la terre rare soit satisfait, une mole de  $\text{TR}_2\text{O}_3$  requiert 4 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{CaO}$  +  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Pour faire ce calcul, on considère des entités  $\text{TRO}_7$  ou  $\text{TRO}_8$  isolées les unes des autres, associées à des NBOs, et dont l'excès de charge négative est compensée par  $\text{Ca}^{2+}$  +  $\text{Na}^+$ .

distance Na-O, en comparant différents composés silicatés et aluminosilicatés cristallisés [18,28,29]. En particulier, Angeli a proposé la relation suivante :  $d_{\text{Na-O}} = 0,0119\delta_{\text{iso}} + 2,5912$  [29]. De plus, Quintas *et al.* ont montré qu'il existe une corrélation importante, globalement linéaire, entre le déplacement chimique isotrope et la constante de couplage quadrupolaire du sodium<sup>13</sup> [2,13,20]. Ainsi, en comparant les paramètres RMN de différents verres étalons (Figure 17), ces auteurs ont mis en évidence deux groupes qui témoignent de l'existence de deux types d'environnement des ions Na<sup>+</sup>. Le premier groupe (a), caractérisé par des valeurs faibles de  $\delta_{\text{iso}}$ , correspond aux verres au sein desquels les ions Na<sup>+</sup> ont un rôle de compensateur de charge (distance moyenne Na-O plus grande et valeur de  $C_q$  plus faible), soit auprès des entités AlO<sub>4</sub> (verre SiAlNa) soit auprès des entités BO<sub>4</sub> (verre B0,2Na). Au sein du second groupe (b), caractérisé par des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  plus élevées, se trouvent les verres dans lesquels les ions Na<sup>+</sup> ont un rôle d'ion modificateur de réseau (distance Na-O plus courte et valeur de  $C_q$  plus élevée).

La comparaison de nos résultats avec les travaux de Quintas *et al.* (Figure 17) révèle que les verres de la série « Lax » possèdent des paramètres RMN intermédiaires par rapport aux paramètres des deux domaines correspondant aux deux types d'environnements des ions Na<sup>+</sup> (domaines a et b). Cela signifie donc qu'au sein de nos verres, les ions sodium sont à la fois modificateurs de réseau et compensateurs de charge des unités AlO<sub>4</sub> et BO<sub>4</sub>. En outre, il apparaît que l'augmentation de la concentration en oxyde de lanthane n'entraîne pas de modification majeure de la valeur de  $\delta_{\text{iso}}$ , ce qui traduit le fait que la distance moyenne Na-O n'évolue pas de façon significative. De la même façon que pour l'observation de l'allure générale des spectres RMN MAS <sup>23</sup>Na, l'absence d'évolution des paramètres RMN du sodium des verres de la série « Lax » n'est donc pas simple à expliquer si on tient uniquement compte de l'évolution de l'environnement des ions Na<sup>+</sup> initialement compensateurs de charge des unités BO<sub>4</sub>. Par conséquent, il est nécessaire de tenir compte également de l'évolution de l'environnement d'une partie des ions Na<sup>+</sup> initialement présents dans les régions dépolymérisées (près des NBOs), qui passent dans l'environnement des terres rares. Aussi, en considérant ces différents environnements des ions Na<sup>+</sup>, nous proposons d'expliquer l'absence d'évolution observée par l'existence de deux effets qui agiraient dans des directions opposées et qui se compenseraient :

- Lorsque la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente, suite à l'existence d'une compétition entre les ions terres rares et le bore, les unités BO<sub>4</sub> se transforment partiellement en unités BO<sub>3</sub> et libèrent donc des ions Na<sup>+</sup> dans la structure du réseau vitreux. **Ces ions Na<sup>+</sup> passent alors de compensateurs de charge à modificateurs de réseau ((Na<sup>+</sup>, BO<sub>4</sub>) → BO<sub>3</sub> + (Na<sup>+</sup>, O-Si, La<sup>3+</sup>)).** D'après les paramètres RMN des verres étalons présentés dans la Figure 17, ce changement d'environnement des ions sodium devrait donc induire une augmentation de la valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  et  $C_q$  (déplacement suivant la flèche (1) de la Figure 17).

---

<sup>13</sup> Ces auteurs n'ont cependant trouvé aucune explication à ce phénomène.

- Cependant, les ions  $\text{La}^{3+}$  qui sont introduits dans la composition du verre s'entourent de 7 à 8 atomes d'oxygène non-pontants pour satisfaire leur environnement, ce qui implique la présence d'un certain nombre d'ions modificateurs dans leur seconde sphère de coordination, pour assurer l'électroneutralité locale (voir chapitre 1 pour plus de détails sur l'environnement des terres rares dans les verres silicatés). Par conséquent, **une partie des ions  $\text{Na}^+$  qui étaient initialement des modificateurs de réseau près des NBOs vont devenir compensateurs de charge pour les polyèdres  $\text{LaO}_7$  ou  $\text{LaO}_8$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}^--\text{Si}$  (verre La0))  $\rightarrow$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{La}^{3+}--\text{O}^--\text{Si}$  (verre La16))**. La distance Na-O sera donc plus grande ce qui va induire une diminution des valeurs de  $\delta_{iso}$  et  $C_q$  (déplacement suivant la flèche (2) de la Figure 17).

Ainsi, la coexistence de ces deux déplacements d'ions  $\text{Na}^+$  pourrait expliquer la raison pour laquelle les spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  des verres de la série « Lax » (Figure 16) et les paramètres  $\delta_{iso}$  et  $C_q$ , qui peuvent en être extraits (Figure 17), n'évoluent pas de façon significative avec l'augmentation de la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

#### 2.1.5. Conclusion sur l'impact des terres rares sur la structure du réseau vitreux

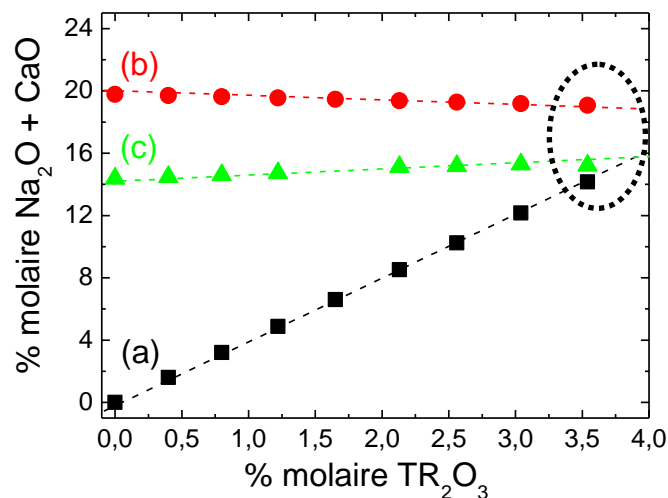
La spectroscopie RMN de différents noyaux présents au sein des verres de la série « Lax » ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) ainsi que la spectroscopie Raman réalisée sur les verres de la série « Ndx » nous ont permis d'étudier l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare sur la structure du réseau vitreux. Il a ainsi été montré que l'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare a pour conséquence :

- **Une dépolymérisation du réseau vitreux avec création d'atomes d'oxygène non-pontants** (Figures 10 et 11).
- **Une compétition entre le bore (unités  $\text{BO}_4$ ) et les terres rares (polyèdres  $\text{TRO}_7$  ou  $\text{TRO}_8$ ) pour compenser leur excès de charge négative**. Cette compétition se caractérise par une **augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$**  (Figure 14 et Tableau 2), avec en particulier une diminution du nombre d'unités  $\text{BO}_4$  (4Si) de type reedmergnerite (tandis que le nombre d'unités  $\text{BO}_4$  (3Si,1B) de type danburite restent stables) et une augmentation du nombre d'unités  $\text{BO}_3$  « ring » (tandis que le nombre d'unités  $\text{BO}_3$  « non-ring » restent stables) (Figure 15b).
- **Un changement d'environnement complexe des ions  $\text{Na}^+$**  qui passent de compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à modificateurs de réseau et de modificateurs de réseau à compensateurs de charge pour les polyèdres  $\text{TRO}_7$  ou  $\text{TRO}_8$ . Ceci conduirait à un très faible déplacement des paramètres RMN moyens des ions  $\text{Na}^+$  en fonction de la teneur en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (Figure 17).

De plus, la RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  a montré que **l'environnement de l'aluminium n'est pas modifié par l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de lanthane**. Il est toujours présent sous forme d'unités tétraédriques  $\text{AlO}_4$  (Figure 12) dont l'excès de charge négative reste préférentiellement compensé par les ions  $\text{Na}^+$  (Figure 13).

Ainsi, en tenant compte de tous ces résultats, il est possible de déduire un résultat intéressant concernant l'incorporation des ions  $TR^{3+}$  au sein du réseau vitreux. La Figure 18 présente la quantité d'ions compensateurs de charge nécessaire pour que tous les ions  $TR^{3+}$  voient leur environnement satisfait (a) (voir note de bas de page n°12). Pour comparaison, la quantité d'ions compensateurs de charge réellement disponibles pour les ions  $TR^{3+}$  (polyèdres  $TRO_7$  ou  $TRO_8$ ) est également présentée, en tenant uniquement compte de la compensation de charge des unités  $AlO_4$  seules (b) ou de la compensation de charge des unités  $AlO_4$  et  $BO_4$  (c).

Il apparaît que plus la concentration en  $TR_2O_3$  introduite dans le verre est importante, plus le rapport entre la quantité d'ions modificateurs disponibles et la quantité d'ions modificateurs nécessaires pour satisfaire l'environnement des ions  $TR^{3+}$  diminue. Ainsi, pour le verre TR16 qui contient 3,59 % molaires en  $TR_2O_3$ , ce rapport est quasiment égal à 1, ce qui signifie qu'il y a tout juste assez d'ions  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  disponibles pour satisfaire l'environnement des ions  $TR^{3+}$  (ions isolés associés à des NBOs) et qu'au-delà de cette concentration, des problèmes de dilution des terres rares dans le réseau silicaté risquent d'apparaître (cristallisation). Ce résultat est en accord avec l'étude de Bardez qui a montré par ATD qu'au-delà de 4,53 % molaires en oxyde de néodyme, la stabilité thermique du verre (de composition similaire à la notre mais sans oxyde de molybdène) est fortement diminuée [5].



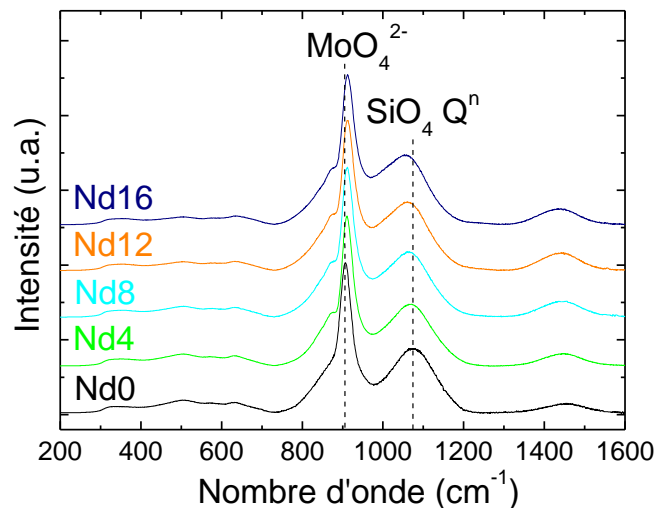
**Figure 18.** Calcul du pourcentage molaire de compensateurs de charge ( $Na_2O + CaO$ ) disponibles et nécessaires pour les ions  $TR^{3+}$  en fonction de la concentration en  $TR_2O_3$  (% molaire). (a) Pourcentage molaire de compensateurs de charge nécessaires pour que tous des ions  $La^{3+}$  présents dans la structure du verre voient leur environnement satisfait (voir note de bas de page n°12). (b) Pourcentage molaire de compensateurs de charge disponibles pour satisfaire l'environnement des ions  $La^{3+}$ , en tenant compte uniquement de la compensation de charge des unités  $AlO_4$  (résultats RMN). (c) Pourcentage molaire de compensateurs de charge disponibles pour satisfaire l'environnement des ions  $La^{3+}$ , en tenant compte à la fois de la compensation de charge des unités  $AlO_4$  et  $BO_4$  (résultats RMN). Notons que dans cette figure, nous ne tenons pas compte de la compensation de charge des entités  $MoO_4^{2-}$ .

## 2.2. Impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre

L'impact de l'ajout de terres rares sur l'environnement du molybdène dans nos verres a été étudié par spectroscopie Raman, car cette technique est sensible aux variations de fréquence de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  lorsque l'environnement de ces dernières évolue (dans une phase cristalline ou dans le verre) [20,30-35]. Cette sous-partie présente les résultats obtenus pour les verres trempés de la série « Ndx » ainsi que pour les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min (qui sont donc partiellement cristallisés).

### 2.2.1. Etude des verres trempés

La Figure 19 présente les spectres Raman des verres trempés de la série « Ndx », sur une gamme variant de 200 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . La région des basses fréquences ( $< 800 \text{ cm}^{-1}$ ) présente des bandes d'intensité très faibles (du fait de la présence de la bande intense située autour de 900  $\text{cm}^{-1}$ ). L'attribution des ces différentes bandes de vibration<sup>14</sup> et le suivi de leur évolution est donc très délicat et ne sera pas évoqué dans ce travail de thèse.



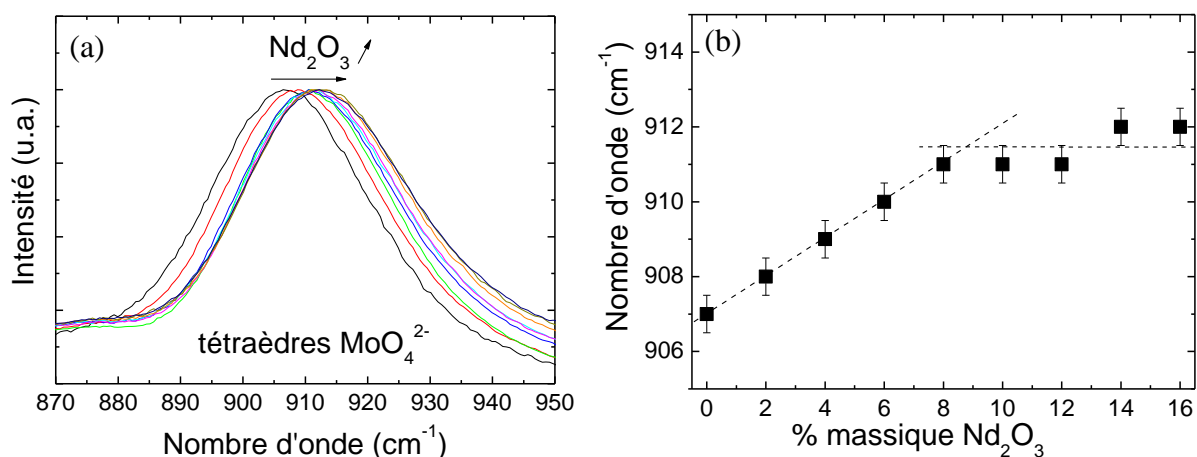
**Figure 19.** Evolution des spectres Raman des verres trempés de la série « Ndx » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) dans la région 200-1600  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité du maximum de la bande située autour de 905-910  $\text{cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [36]. La bande située autour de 905-910  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre, la bande située autour de 1050-1070  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  (unités  $Q^n$ ) dans le verre, et la bande située vers 1450  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons B-O au sein des unités  $\text{BO}_3$ . Les droites en pointillé constituent un guide pour les yeux.

<sup>14</sup> Dans cette région, différentes bandes de vibration sont généralement observées : les bandes attribuées aux modes de vibration de torsion et d'élongation des liaisons Si-O-Si (vers 500  $\text{cm}^{-1}$ ) [37-40], la bande attribuée aux vibrations mettant en jeu des anneaux de type danburite  $\text{B}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{O}_7$  (vers 630  $\text{cm}^{-1}$ ) [41], la bande associée aux vibrations des diborates (atomes de bore en coordinence 4) (vers 800  $\text{cm}^{-1}$ ) [42-46] ou encore la bande associée aux vibrations symétriques des liaisons Si-O-Si (vers 800  $\text{cm}^{-1}$ ) [47]. Dans notre cas, il est très difficile de les distinguer.

En revanche, dans la région des hautes fréquences ( $> 800 \text{ cm}^{-1}$ ), trois bandes peuvent être observées et identifiées :

- La bande localisée autour de  $900 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée, par comparaison avec les spectres Raman des phases molybdates cristallines [31,48-53], aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Mo-O au sein des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  [20,32-35].
- La large bande comprise entre  $1000$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes d'élongation symétrique des liaisons Si-O au sein des entités  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^n$ . L'étude détaillée de cette bande a été présentée plus haut (§ 2.1.1., Figure 11).
- Enfin, la large bande centrée vers  $1430\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$  est assignée aux modes de vibration d'élongation des liaisons B-O au sein des unités  $\text{BO}_3$  [45] (voir remarque § 2.1.3. sur l'évolution de l'intensité de cette bande).

Dans cette sous-partie, nous nous intéressons à l'impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre. La bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  nécessite donc une attention particulière et est présentée plus précisément dans la Figure 20a.



**Figure 20.** (a) Spectres Raman des verres trempés de la série «  $Ndx$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) centrés sur la région  $870\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  afin de suivre l'évolution de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . L'intensité du maximum de la bande a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. (b) Evolution de la position du maximum de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres trempés de la série «  $Ndx$  » avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (obtenus à partir des spectres Raman de la figure 20a). Les droites en pointillé constituent un guide pour les yeux.

Il apparaît que la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  se déplace vers les hautes fréquences lorsque  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est ajouté à la composition du verre, ce qui signifie clairement que **l'environnement local du molybdène est modifié par l'ajout d'oxyde de néodyme**<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Le spectre Raman nous indique cependant que malgré la modification de son environnement, le molybdène reste toujours sous la forme d'entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$ . En effet, d'après des études reportées dans la littérature [31,54-58], le molybdène présent sous forme d'unités  $\text{MoO}_6$  est caractérisé par une bande Raman intense située entre  $840\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$  (associée à la vibration d'élongation de la liaison Mo-O) selon les différentes compositions des verres et des phases cristallines considérées (les différences de fréquence observées selon les auteurs proviennent de la distorsion des octaèdres  $\text{MoO}_6$ ). Etant donné que nous n'observons pas de bande supplémentaire dans cette région, nous pouvons raisonnablement en déduire qu'il n'y a pas d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  dans nos verres.

L'évolution de la position du maximum de cette bande est présentée dans la Figure 20b, en fonction de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . On constate que la position du maximum de la bande se déplace progressivement vers les hautes fréquences lorsque l'oxyde de néodyme est ajouté à la composition du verre, jusqu'à 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Puis, de 8 à 16 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (soit de 1,65 à 3,54 % molaires en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), la position du maximum de la bande de vibration n'évolue plus de façon significative. Ce résultat concernant l'effet de la teneur en oxyde de terre rare sur l'environnement des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres trempés est à mettre en parallèle avec les résultats obtenus précédemment par DRX (Figure 4), MEB (Figure 5) et microsonde électronique (Figure 7) pour les échantillons refroidis lentement et qui mettent également en évidence l'existence d'un seuil à partir de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Au-delà de cette valeur seuil, tout le molybdène est solubilisé et l'ajout de néodyme ne semble plus avoir d'effet significatif sur son environnement local dans le verre.

Afin d'expliquer l'évolution observée en Raman et de comprendre les modifications qui se produisent au voisinage des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  lorsque l'oxyde de néodyme est ajouté à la composition du verre, il est intéressant de considérer l'effet de la nature des compensateurs de charge ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) sur la fréquence de vibration de ces entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . En étudiant deux compositions simplifiées de verres silicatés contenant du molybdène (l'un avec uniquement  $\text{Na}_2\text{O}$  et l'autre avec uniquement  $\text{CaO}$  comme compensateur de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), Magnin *et al.* [32,33] ont montré que lorsque la force de champ  $F$  des compensateurs de charge augmente ( $F(\text{Ca}^{2+}) > F(\text{Na}^+)$ ), la bande Raman associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  se déplace vers les hautes fréquences (895 et 919  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour le verre contenant  $\text{Na}_2\text{O}$  et le verre contenant  $\text{CaO}$ ). Ce résultat paraît inattendu d'après les considérations de valence de liaison – longueur de liaison des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  avec les compensateurs de charge. En effet, dans la configuration Mo-O-Ca, la valence de la liaison O-Ca devrait être plus élevée et la valence de la liaison Mo-O devrait être plus faible que dans la configuration Mo-O-Na. Ainsi, la liaison Mo-O devrait être plus faible dans le cas Mo-O-Ca que dans le cas Mo-O-Na de telle sorte que les fréquences de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  devraient se ranger dans l'ordre  $\nu(\text{Mo-O}(\text{Ca})) < \nu(\text{Mo-O}(\text{Na}))$ . Ceci serait d'ailleurs en accord avec les fréquences de vibration des entités molybdates observées dans les phases cristallines pures  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , qui sont respectivement de 880 et 890  $\text{cm}^{-1}$  (voir chapitre 2). Une explication possible pour cette tendance opposée de l'évolution de la fréquence de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres silicatés pourrait être la suivante. Dans les verres de silicate de sodium, les ions  $\text{Na}^+$  ont une faible interaction avec le réseau silicaté (atomes d'oxygène pontants et non-pontants), mais également avec les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , à cause de leur faible force de champ. Par conséquent, il n'est pas étonnant que la fréquence de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre soit similaire à celle des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (895  $\text{cm}^{-1}$  dans le verre comparé à 890  $\text{cm}^{-1}$  dans la phase pure  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). En revanche, dans un verre de silicate de calcium, l'interaction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec le réseau silicaté est plus forte (avec les atomes d'oxygène non-pontants) car la force de champ des cations  $\text{Ca}^{2+}$  est plus élevée. Par conséquent, l'interaction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans un verre silicaté doit être significativement affaibli par rapport à l'interaction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la phase cristalline  $\text{CaMoO}_4$ . On peut

donc s'attendre à ce que la fréquence de vibration des entités molybdates soit plus élevée dans le verre que dans la phase cristalline, la liaison Mo-O étant renforcée dans le verre (fréquence à  $919\text{ cm}^{-1}$  dans le verre comparé à  $880\text{ cm}^{-1}$  dans la phase pure  $\text{CaMoO}_4$ ).

Ainsi, étant donné que la force de champ des cations  $\text{Nd}^{3+}$  est supérieure<sup>16</sup> à celles des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , il est logique de penser que la fréquence de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans un verre dont la charge est partiellement compensée par des ions  $\text{Nd}^{3+}$  (en plus des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) sera plus élevée que celles des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dont la charge est uniquement compensée par des cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ . **Le déplacement de la bande de vibration des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  vers les hautes fréquences (Figures 20a et 20b) lorsque  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est ajouté à la composition du verre pourrait donc suggérer que la quantité d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  comportant des cations à force de champ plus élevée comme  $\text{Nd}^{3+}$  dans leur voisinage est de plus en plus importante.** Cependant, au-delà de 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la force de champ moyenne des compensateurs de charge autour des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  n'évoluerait plus (Figure 20b).

*Remarque* : pour compléter cette étude réalisée par spectroscopie Raman, il serait intéressant de faire de la RMN MAS  $^{95}\text{Mo}$  [32,33,65,66], qui pourrait confirmer les informations obtenues sur l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur l'environnement local du molybdène.

### 2.2.2. Etude des verres refroidis lentement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Des spectres Raman ont également été enregistrés pour les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 21). Les résultats obtenus montrent, pour plusieurs échantillons ( $\text{Nd}0$ ,  $\text{Nd}2$ ,  $\text{Nd}4$ ,  $\text{Nd}6$  et  $\text{Nd}16$ ), l'apparition de nouvelles bandes fines associées à des phases cristallines et superposées au spectre Raman de la phase vitreuse. Par exemple, la présence de powellite  $\text{CaMoO}_4$  (voir le spectre Raman de la céramique powellite dans le chapitre 2) est clairement mise en évidence pour les échantillons  $\text{Ndx}$  où  $x$  varie de 0 à 6 % massiques en oxyde de néodyme, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX et MEB (Figures 4 et 5, respectivement). De plus, la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est également détectée pour les mêmes échantillons (Figure 21) (voir le spectre Raman de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pure dans le chapitre 2), alors qu'elle n'était pas observée sur les diagrammes de rayons X (Figure 4). Cette phase étant hydrosoluble, elle est totalement réhilitaire pour l'application nucléaire et il est donc très important d'être en mesure de détecter sa présence pour les faibles concentrations en oxyde de néodyme.

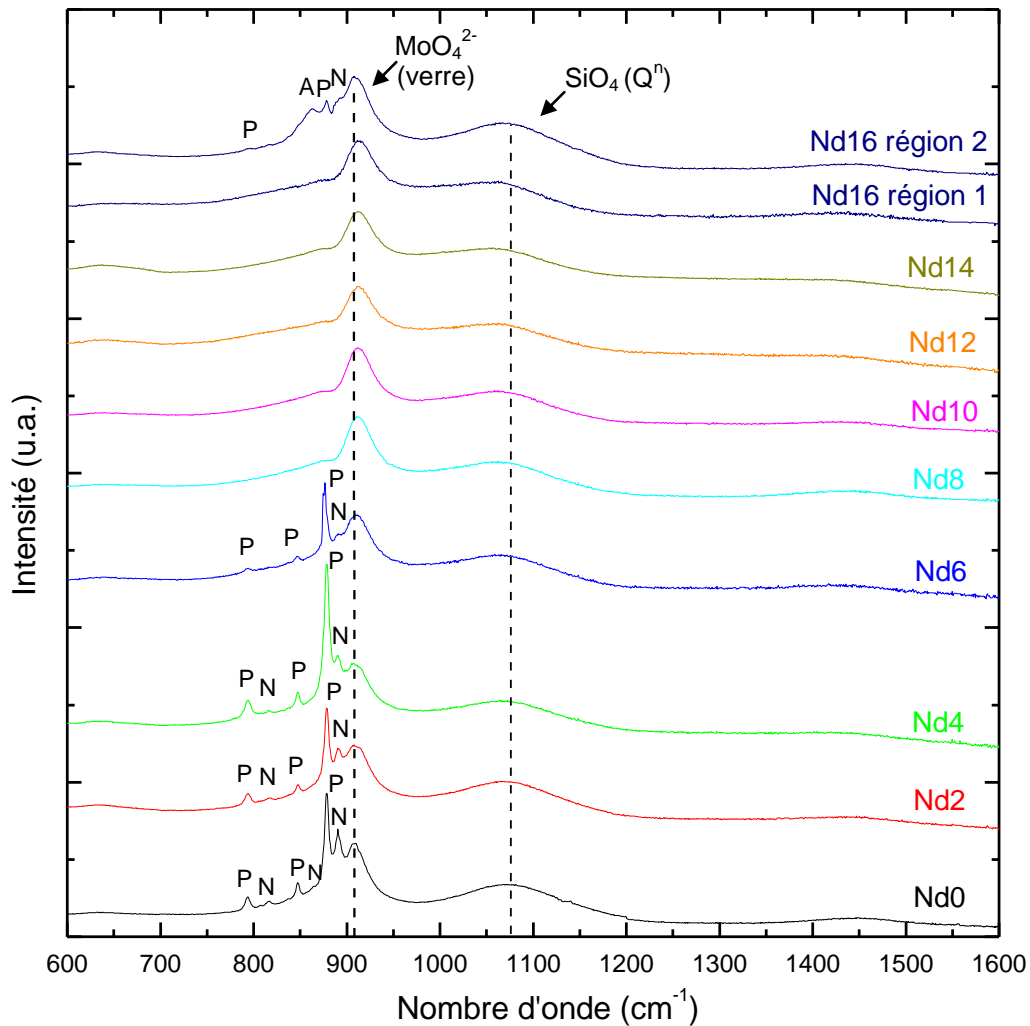
**Ces résultats mettent donc en évidence les informations supplémentaires pouvant être obtenues, grâce à la spectroscopie Raman, sur le comportement en cristallisation des verres.** Ils démontrent donc l'intérêt majeur d'utiliser cette technique, couplée aux techniques

---

<sup>16</sup> D'après la définition de la force de champ  $F = Z/r^2$  (où  $Z$  est la charge du cation et  $r$  la distance moyenne cation-oxygène) et d'après des études reportées dans la littérature [20] qui ont permis de déterminer expérimentalement la valeur de  $r$  par EXAFS, diffusion des rayons X ou des neutrons, il apparaît que  $F(\text{Na}^+) = 0,18-0,19\text{ \AA}^{-2}$  [59,60],  $F(\text{Ca}^{2+}) = 0,34\text{ \AA}^{-2}$  [61] et  $F(\text{Nd}^{3+}) = 0,48-0,50\text{ \AA}^{-2}$  [62-64].



classiques de caractérisation d'échantillons de verres partiellement cristallisés en molybdates (à savoir DRX et MEB principalement).



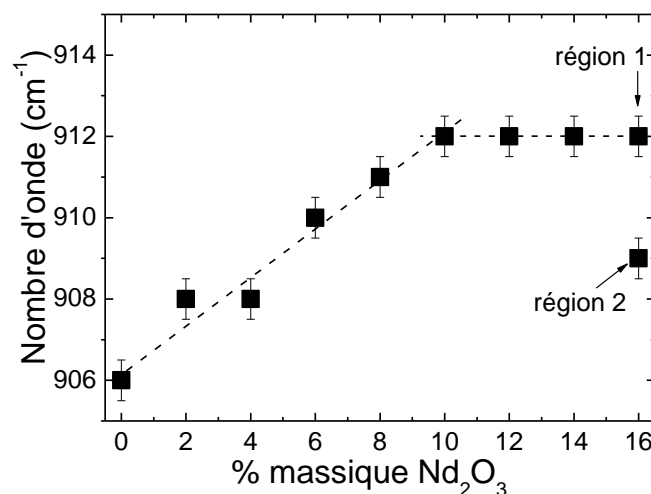
**Figure 21.** Evolution des spectres Raman (enregistrés à température ambiante) des verres de la série «  $Ndx$  » ( $x$  : % massique en  $Nd_2O_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ C/min$  de  $1300^\circ C$  à la température ambiante, dans la région  $600-1200\text{ cm}^{-1}$  (la région des basses fréquences n'est pas représentée car il est impossible d'identifier les différentes bandes de vibration, du fait de la forte l'intensité des bandes associées aux entités  $MoO_4^{2-}$  dans les phases cristallines). L'intensité du maximum de la bande située autour de  $905-910\text{ cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [36]. La bande située autour de  $905-910\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $MoO_4^{2-}$  dans le verre et la bande située autour de  $1050-1070\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $SiO_4$  (unités  $Q^n$ ) dans le verre. La bande située vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons B-O au sein des unités  $BO_3$ . Cependant, elle est très peu visible. Les droites en pointillé constituent un guide pour les yeux. A : vibration associée aux cristaux d'apatite  $Ca_2Nd_3(SiO_4)_6O_2$ ; P : vibrations associées aux cristaux de powellite  $CaMoO_4$ ; N : vibrations associées aux cristaux de  $Na_2MoO_4$  ( $\alpha$ ) ou ( $\beta$  et  $\gamma$ ) (il est difficile de bien différencier les différentes formes allotropiques de  $Na_2MoO_4$  car les bandes Raman sont assez larges et peu intenses). La région 1 analysée dans l'échantillon Nd16 correspond à une zone proche de l'interface verre/air où le verre est homogène (voir clichés MEB, figures 6a et 6d). La région 2 analysée dans l'échantillon Nd16 correspond à une zone proche de l'interface verre/creuset où le verre est fortement cristallisé (voir clichés MEB, figures 6c et 6f).

Pour les échantillons Nd8 à Nd14, aucune phase cristalline n'est détectée, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX (Figure 4) et MEB (Figure 5) présentés plus haut. Pour

l'échantillon Nd16 en revanche, il apparaît que le spectre Raman est différent selon la zone analysée par le faisceau laser. En effet, dans la région 1, proche de l'interface verre/air (voir clichés MEB, Figures 6a et 6d), aucune phase cristalline n'est détectée par spectroscopie Raman. En revanche, dans la région 2, proche de l'interface verre/creuset (voir clichés MEB, Figures 6c et f), la cristallisation des phases apatite,  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est détectée (Figure 21). Ceci confirme les résultats obtenus précédemment par MEB et microsonde électronique et qui mettent en évidence la réapparition des sphérules de molybdates lorsque le verre est appauvri en néodyme (à cause de la cristallisation de la phase apatite) (Figures 6e, 6f et 8). De plus, ceci révèle que les petites sphérules de molybdates observées au MEB (Figures 6e et 6f) ne sont pas totalement amorphes, mais partiellement cristallisées avec les deux phases molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ).

**Ainsi, ces résultats révèlent que la spectroscopie Raman permet, elle aussi, de mettre en évidence l'effet bénéfique du néodyme sur la solubilité du molybdène dans le verre (tant que l'apatite ne cristallise pas).**

En ce qui concerne la bande de vibration associée aux entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre résiduel situé entre les cristaux), une évolution similaire à celle des verres trempés est observée lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente (Figure 21). La position du maximum de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre est présentée dans la Figure 22, en fonction de la concentration en oxyde de néodyme.



**Figure 22.** Evolution de la position du maximum de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (obtenus à partir des spectres Raman de la Figure 21). Les droites en pointillé constituent un guide pour les yeux. La région 1 analysée dans l'échantillon Nd16 correspond à une zone proche de l'interface verre/air, où le verre est homogène (voir clichés MEB, Figures 6a et 6d). La région 2 analysée dans l'échantillon Nd16 correspond à une zone proche de l'interface verre/creuset, où le verre est fortement cristallisé (voir clichés MEB, Figures 6c et 6f).

De la même façon que pour les verres trempés (Figure 20b), la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  se déplace progressivement vers les hautes fréquences lorsque  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est ajouté à la composition du verre, jusqu'à 10 % massiques. Au-delà de ces 10 %, le maximum de la bande de vibration n'évolue plus de façon significative. Cependant, pour l'échantillon

Nd16, les deux régions observées au MEB (Figures 6c et 6f) doivent être étudiées plus précisément. Pour la région 1 sans cristallisation (Figure 6c), la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  reste à la même position que celle des autres verres refroidis lentement et non cristallisés à savoir les échantillons Nd10, Nd12 et Nd14. En revanche, dans la région 2 où l'apatite et les phases molybdates cristallisent (Figures 6f et 21), la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  se redéplace vers les basses fréquences (Figure 22), à une position proche de celle obtenue pour le verre Nd6.

Ceci confirme le fait **qu'il existe clairement un lien entre la concentration en oxyde de néodyme et l'environnement du molybdène dans le verre**. En effet, d'après les analyses microsonde réalisées et présentées plus haut (Figure 8), dans cette région 2 de l'échantillon Nd16 refroidi lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et fortement cristallisée en apatite, le verre résiduel ne contient pas plus de 5 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Par conséquent, sa composition est proche de celle du verre Nd6 et ceci est donc en accord avec le déplacement vers les basses fréquences de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  observé en Raman.

*Remarque* : en ce qui concerne la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4$   $Q^n$ , de la même façon que pour les verres trempés (Figures 11 et 19), elle se déplace vers les basses fréquences lorsque la concentration en oxyde de néodyme augmente. Ceci s'explique par la dépolymérisation du réseau vitreux dont nous avons parlé plus haut (voir § 2.1.1). La seule exception concerne la région 2 de l'échantillon Nd16 où la bande Raman se redéplace vers les hautes fréquences (Figure 21). Ceci est dû à la cristallisation de la phase apatite qui induit un appauvrissement du verre résiduel en néodyme et en calcium et qui a pour conséquence une repolymérisation du réseau vitreux. Cette observation est en accord avec le déplacement observé pour la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Notons pour finir que les mêmes résultats ont été obtenus pour les verres de la série « Lax ».

### 2.2.3. Conclusion sur l'impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre

L'impact des terres rares sur l'environnement du molybdène dans le verre a été principalement étudié par spectroscopie Raman. Cette technique a permis d'apporter plusieurs informations intéressantes :

- **C'est la seule technique qui nous a permis de mettre en évidence la cristallisation potentielle de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$**  lors du refroidissement lent des échantillons depuis l'état fondu (Figure 21).
- Elle nous a permis de confirmer les résultats obtenus lors de l'étude de la cristallisation des échantillons de verres refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , à savoir que **l'ajout d'oxyde de terre rare inhibe progressivement la cristallisation des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) jusqu'à leur disparition totale vers 8 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$**  (Figure 21).

- Elle a mis en évidence le fait que **l'ajout d'oxyde de néodyme modifie l'environnement local autour du molybdène dans le verre, et que cet environnement est clairement dépendant de la concentration en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (Figures 20 et 22).

Ainsi, tous les résultats présentés dans ce chapitre mettent clairement en évidence le fait que **l'environnement du molybdène dans le verre, la structure du verre et la tendance à la cristallisation des phases molybdates dépendent fortement de la concentration en oxyde de terre rare introduite dans la composition du verre**. Afin de compléter cette étude et d'essayer de comprendre le lien structural pouvant exister entre le molybdène et la terre rare au sein du réseau vitreux, et qui pourrait expliquer l'ensemble des effets observés, nous avons suivi l'environnement des ions TR<sup>3+</sup> dans le verre, par spectroscopie d'absorption optique pour TR = Nd.

### ***2.3. Impact de la concentration en néodyme sur son environnement dans le verre***

L'impact de la concentration en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'environnement du néodyme dans le verre a été étudié par spectroscopie d'absorption optique<sup>17</sup>. Cette sous-partie présente les résultats obtenus pour les verres trempés de la série « Ndx » ainsi que pour les verres refroidis lentement à 1°C/min (qui sont partiellement cristallisés).

#### *2.3.1. Etude des verres trempés*

La Figure 23a présente les spectres d'absorption optique (transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ) des verres trempés de la série « Ndx ». Le spectre d'absorption optique du verre trempé Mo0<sup>18</sup> – qui ne contient pas de molybdène (voir sa composition dans le Tableau 3 du chapitre 2) – a également été enregistré afin d'étudier l'effet de la présence ou non de molybdène dans le verre sur l'environnement des cations Nd<sup>3+</sup>.

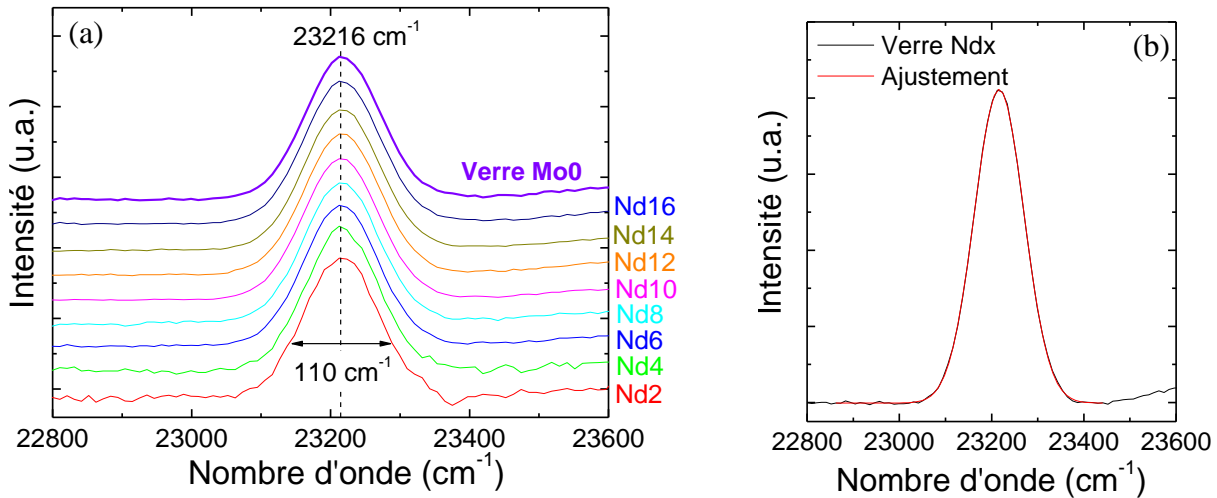
Tous les spectres des verres de la série « Ndx » ont une allure similaire et aucune évolution de l'aspect de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  n'est observée avec l'augmentation de la concentration en oxyde de néodyme. En effet, tous les spectres des verres de la série « Ndx » présentent une unique bande centrée à 23216 cm<sup>-1</sup>, qui peut être ajustée par une unique gaussienne (Figure 23b) de largeur à mi-hauteur 110 cm<sup>-1</sup> (reflétant la distribution de sites occupés par les cations Nd<sup>3+</sup> dans le verre<sup>19</sup>). Il n'y a donc pas d'évolution de la position de cette bande, ni de sa largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la concentration en oxyde de néodyme. Cela

<sup>17</sup> L'ion Nd<sup>3+</sup> présente un grand nombre de transitions optiques entre son niveau fondamental  $^4I_{9/2}$  et ses niveaux excités, transitions qui sont susceptibles de fournir des informations sur son environnement (voir chapitre 2).

<sup>18</sup> Notons que le spectre d'absorption optique de ce verre est uniquement présenté ici dans le but de faciliter la discussion et d'apporter des éléments de réponse en ce qui concerne le lien structural pouvant exister entre le molybdène et la terre rare au sein du réseau vitreux. Les autres caractérisations du verre Mo0 sont présentées dans le chapitre suivant (chapitre 5).

<sup>19</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, à très basse température (10 K), la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  consiste en une unique bande par type d'environnement du néodyme, car la dégénérescence du niveau excité  $^2P_{1/2}$  n'est pas levée par le champ cristallin.

signifie que la covalence de la liaison Nd-O reste constante quelle que soit la teneur en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et que la distribution des sites occupés par les ions  $\text{Nd}^{3+}$  reste constante dans les différents verres de la série.



**Figure 23.** (a) Spectres d'absorption optique normalisés des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les verres trempés de la série «  $\text{Ndx}$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) et dans le verre Mo0 (verre ne contenant pas de  $\text{MoO}_3$  mais dont la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est comparable à celle du verre Nd16). (b) Exemple de fit de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  avec une composante gaussienne attribuée à la distribution des sites occupés par le néodyme dans le verre.

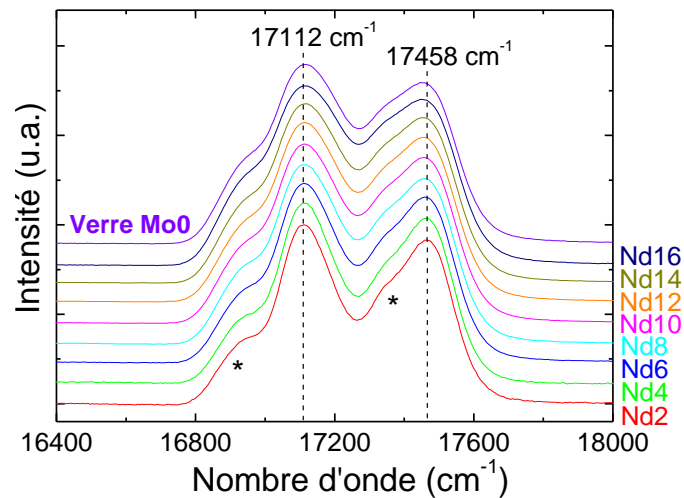
De plus, la comparaison de ces spectres (et de la position du maximum de la bande à  $23216 \text{ cm}^{-1}$  en particulier) avec ceux de plusieurs verres de la littérature contenant du néodyme suggère un environnement silicaté avec des NBOs autour des cations  $\text{Nd}^{3+}$ . En effet, d'après la littérature, la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  des ions  $\text{Nd}^{3+}$  se situe vers  $23220 \text{ cm}^{-1}$  dans un environnement silicaté, au dessus de  $23240 \text{ cm}^{-1}$  dans un environnement boraté et autour de  $23260 \text{ cm}^{-1}$  dans un environnement aluminosilicaté [5,67]<sup>20</sup>.

En ce qui concerne l'allure de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  dans le verre Mo0, elle est identique à celle des verres de la série «  $\text{Ndx}$  ». Si la présence de molybdène influençait la distribution de sites du néodyme dans le verre, une évolution de la position de la bande ou de la largeur à mi-hauteur entre le verre Mo0 et les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » aurait pu être attendu (comme cela a déjà été observé dans la littérature pour d'autres modifications d'environnement comme la variation du rapport Ca/Na par exemple [2,5,13]). Ceci met donc en évidence le fait que l'environnement du néodyme n'est pas influencé par la présence de molybdène dans le verre.

L'ensemble de ces observations est confirmé en suivant l'évolution de la transition hypersensible  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  pour les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » (Figure 24). En effet, tous les spectres sont pratiquement identiques pour l'ensemble des verres de la série «  $\text{Ndx}$  » et également pour le verre Mo0, à savoir que la forme de la transition hypersensible n'évolue

<sup>20</sup> Pour avoir des ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés respectivement dans un environnement silicaté, boraté et aluminosilicaté, Bardez [5] a synthétisé des verres de composition (% molaire)  $74,38\text{SiO}_2 - 21,29\text{Na}_2\text{O} - 4,33 \text{Nd}_2\text{O}_3, 79\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 1\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $75\text{SiO}_2 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Quant à Gatterer [67], il a étudié l'évolution de l'environnement du néodyme dans des verres boratés de composition (% molaire)  $0,01\text{Nd}_2\text{O}_3 - 0,99[x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$  avec  $x$  variant de 0,075 à 0,40.

pas de manière significative<sup>21</sup> (Figure 24). Ceci confirme donc le fait que **l'environnement des cations Nd<sup>3+</sup> reste constant, indépendamment de la concentration en oxyde de néodyme ou de la présence ou non d'oxyde de molybdène dans la composition du verre.**



**Figure 24.** Spectres d'absorption optique normalisés des cations Nd<sup>3+</sup> (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les verres trempés de la série « Ndx » (% massique en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et dans le verre Mo0. \* indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible des ions Nd<sup>3+</sup> dans le verre.

### 2.3.2. Etude des verres refroidis lentement à 1°C/min

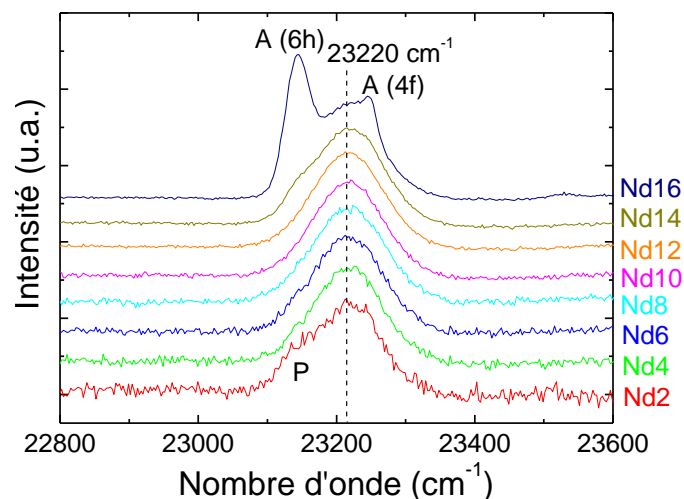
Les spectres d'absorption optique des verres refroidis lentement à 1°C/min peuvent devenir plus complexes que ceux des verres trempés. En effet, en raison de la présence, pour certains échantillons, de phases cristallines (apatite, powellite) susceptibles d'incorporer du néodyme (en grande quantité ou non), de nouvelles bandes d'absorption peuvent se superposer à celle de la matrice vitreuse résiduelle. Les spectres d'absorption optique associés à la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  des cations Nd<sup>3+</sup> dans les verres de la série « Ndx » refroidis lentement à 1°C/min sont présentés dans la Figure 25.

Plusieurs bandes d'absorption peuvent être observées selon les échantillons étudiés. Pour l'échantillon Nd2, une bande est observée autour de 23220 cm<sup>-1</sup> avec un petit épaulement situé à environ 23140 cm<sup>-1</sup>. Puis, pour les échantillons Nd4 à Nd12, une unique bande est observée à 23220 cm<sup>-1</sup>. L'échantillon Nd14 présente quant à lui la même bande située à 23220 cm<sup>-1</sup> et un petit épaulement au niveau des basses fréquences situé à 23140 cm<sup>-1</sup>. Finalement, l'échantillon Nd16 présente trois bandes différentes, localisées à 23140, 23220 et 23250 cm<sup>-1</sup>.

Pour tous ces verres refroidis lentement, la bande d'absorption localisée à 23220 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux cations Nd<sup>3+</sup> présents dans le verre. Il est intéressant de remarquer que la position de cette bande se situe à une fréquence légèrement supérieure à celle des échantillons

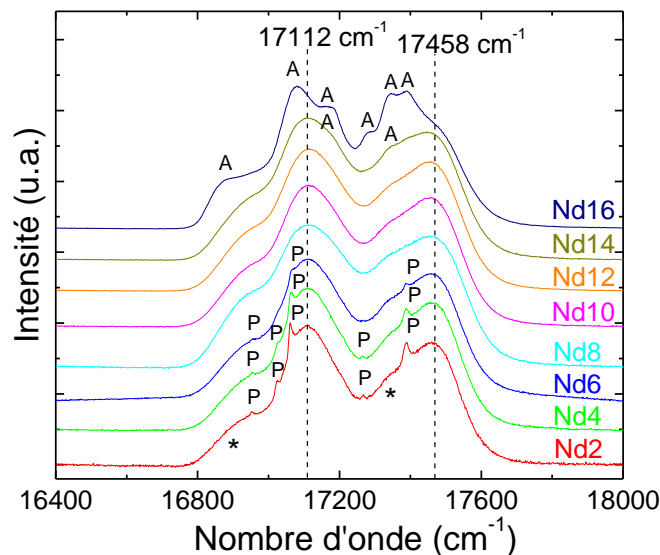
<sup>21</sup> Par ailleurs, la comparaison de l'allure de la transition hypersensible  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  pour nos verres avec des résultats reportés dans la littérature [5,68-70] confirme un environnement correspondant à des régions dépolymérisées du réseau vitreux (proportion significative de NBOs dans sa première sphère de coordination).

de verres trempés ( $23220 \text{ cm}^{-1}$  pour les verres refroidis lentement comparé à  $23216 \text{ cm}^{-1}$  pour les verres trempés, Figure 24a) ce qui signifie que la distance Nd-O doit être très légèrement plus grande dans les verres refroidis lentement que dans les verres trempés et que la covalence de la liaison doit être plus faible. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que lors du refroidissement lent de la fonte à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , la structure du verre se réorganise et les ions  $\text{Na}^+$  sont de plus en plus retenus par les atomes de bore lorsque la température diminue (le nombre d'unités  $\text{BO}_4$  augmente lorsque la température diminue [71]). Les polyèdres de néodyme présents dans les échantillons de verres refroidis lentement devraient donc être d'avantage compensés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  que ceux présents dans les échantillons de verres trempés. En effet, les verres trempés correspondant à un état figé de la structure à haute température, les ions  $\text{Na}^+$  devraient être légèrement moins retenus par les unités  $\text{BO}_4$  et pourraient donc d'avantage servir de compensateurs de charge pour les polyèdres de néodyme. Or, d'après le modèle de valence de liaison – longueur de liaison (voir chapitre 1), cette modification de la nature d'une petite fraction des compensateurs de charge (augmentation du rapport Ca/Na) autour des polyèdres de néodyme aurait pour conséquence une légère modification de la distance Nd-O (augmentation de la distance Nd-O si enrichissement local en  $\text{Ca}^{2+}$ ) et par conséquent, un léger déplacement vers les hautes énergies de la bande d'absorption associée aux ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre. Cependant et malgré cette différence, de la même façon que pour les verres trempés, la position de la bande n'évolue pas avec l'augmentation de la concentration en oxyde de néodyme.



**Figure 25.** Spectres d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » (% massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. L'intensité du maximum de la bande située à  $23220 \text{ cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire. Les bandes fines notées A(6h) et A(4f) correspondent aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans les 2 sites de la phase apatite (voir chapitre 1 pour plus de détail sur la structure de l'apatite). L'épaulement noté P correspond aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  substitués aux cations  $\text{Ca}^{2+}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

D'après nos résultats de DRX (Figure 4) et d'après les spectres d'absorption optique des céramiques synthétisées au cours de ce travail de thèse et utilisées ici comme références<sup>22</sup> (voir chapitre 2), l'épaule (noté *P*) localisé à  $23140\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'échantillon Nd2 (Figure 25) peut être attribué à la présence d'une partie des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . Cependant, comme cet épaule ne ressemble pas à la bande très fine observée pour la référence powellite dopée au néodyme (voir chapitre 2), il semble que la quantité d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans la powellite et substitués aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  soit très faible. Pour les échantillons Nd4 et Nd6, l'épaule dû aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans la powellite n'est plus observé (Figure 25), alors que la powellite est toujours détectée en DRX et en spectroscopie Raman pour ces échantillons (Figures 4 et 21), néanmoins en quantité moindre que dans l'échantillon Nd2. Ceci peut s'expliquer par le fait que la transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$  est une transition interdite de spin. Elle est donc très faible et difficile à détecter<sup>23</sup>.



**Figure 26.** Spectres d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ ) enregistrés à 10 K dans les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » (% massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. L'intensité du maximum de la bande située à  $17112\text{ cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire. \* indique les épaules présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre. A : cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans la phase apatite (l'attribution des bandes a été réalisée à l'aide du spectre d'absorption optique de la phase apatite non présenté ici). P : cations  $\text{Nd}^{3+}$  substitués aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$  (l'attribution de ces bandes a été réalisée à l'aide du spectre d'absorption optique d'une phase céramique riche en powellite dopée au néodyme non présenté ici).

Les spectres d'absorption optique associés à la transition hypersensible  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$  ont également été enregistrés pour tous les échantillons de la série «  $\text{Ndx}$  » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 26), et ils révèlent la présence de néodyme incorporé dans la powellite pour tous les échantillons Nd2 à Nd6 [72-79]. Ainsi, il apparaît que pour tous les verres contenant du néodyme et pour lesquels la phase powellite cristallise d'après les diagrammes de rayons X

<sup>22</sup> Les spectres d'absorption optique des céramiques apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et powellite dopée avec du néodyme ( $\text{CaMoO}_4$  dopée Nd) ont été enregistrés et sont présentés dans le chapitre 2.

<sup>23</sup> Notons par ailleurs que la quantité de powellite formée diminue lorsque la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  augmente. Ceci ne facilite donc pas non plus la détection des ions  $\text{TR}^{3+}$  incorporés dans la phase  $\text{CaMoO}_4$ .



(Figure 4), les spectres d'absorption optique mettent en évidence l'incorporation d'une fraction de néodyme dans cette phase powellite<sup>24</sup> (Figure 26).

En ce qui concerne la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  des échantillons Nd8 à Nd12 (Figure 25), la seule bande observée est attribuable aux cations  $Nd^{3+}$  dans le verre. Aucune phase cristalline contenant du néodyme n'apparaît dans ces échantillons, ce qui est confirmé par l'étude de la transition hypersensible (Figure 26). Ces résultats sont donc en accord avec les résultats de DRX (Figure 4) et de spectroscopie Raman (Figure 21). Pour l'échantillon Nd14, l'épaule observé sur la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  à  $23140\text{ cm}^{-1}$  (Figure 25) peut être attribué, d'après les résultats de DRX et le spectre d'absorption optique de la référence céramique apatite (chapitre 2), aux cations  $Nd^{3+}$  localisés dans le site 6h de l'apatite. Finalement, pour l'échantillon Nd16, les trois bandes qui apparaissent clairement sur le spectre (Figure 25) peuvent être attribuées aux cations  $Nd^{3+}$  localisés dans le verre résiduel et dans les sites 6h et 4f de l'apatite, ce qui est en accord avec les résultats de DRX et de MEB (Figures 4 et 5). Pour ces deux derniers échantillons (Nd14 et Nd16), la transition hypersensible met également en évidence la localisation d'ions  $Nd^{3+}$  dans les sites de l'apatite, avec l'apparition de nouvelles bandes sur les spectres (Figure 26).

### 2.3.3. Conclusion sur l'impact de la concentration en oxyde de néodyme dans le verre

La spectroscopie d'absorption optique nous a apporté des informations sur l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en néodyme sur son environnement dans le verre et également sur l'impact de la présence du molybdène sur l'environnement des ions  $Nd^{3+}$  dans le verre. Les résultats les plus intéressants qui découlent de cette étude sont les suivants :

- **L'environnement des cations  $Nd^{3+}$  dans le verre n'est pas modifié par l'augmentation de la concentration en  $Nd_2O_3$**  (Figures 23a et 24).
- **L'environnement des cations  $Nd^{3+}$  dans le verre n'est pas modifié par la présence de molybdène** (Figures 23a et 24).
- **La phase powellite incorpore une fraction de néodyme dans sa structure**, en substitution du calcium, pour tous les échantillons où elle cristallise (Figure 26). Notons toutefois que la quantité de néodyme incorporée dans la powellite n'a pas pu être déterminée (par microsonde par exemple), à cause de la taille des cristaux qui était trop faible.
- D'après les résultats obtenus dans cette étude, il semble que la phase  $Na_2MoO_4$  n'incorpore pas de néodyme. Cette information est toutefois à prendre avec précaution, car nous n'avons pas de spectre de référence du néodyme incorporé dans

---

<sup>24</sup> Pour les faibles teneurs en  $Nd_2O_3$ , le fait d'observer l'incorporation d'une fraction des ions  $Nd^{3+}$  dans la powellite (vraisemblablement suivant la formule  $Ca_{1-x}Na_{0,5x}Nd_{0,5x}MoO_4$ , cf. chapitre 1) peut s'expliquer par la présence simultanée des 3 cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Nd^{3+}$ ) dans les mêmes régions dépolymérisées du réseau vitreux.

cette phase, et nous ne pouvons donc pas exclure le fait que ces bandes soient localisées au même endroit que celle de la phase apatite, ou de la phase powellite.

- Finalement, il est intéressant de noter que pour un échantillon qui contiendrait à la fois des cristaux d'apatite et de powellite en quantité importante (ce qui n'était pas le cas dans ce chapitre, mais qui le sera dans le chapitre suivant), l'étude de la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  ne permet pas de distinguer la contribution des cations  $Nd^{3+}$  dans le site 4b de la powellite (c'est-à-dire occupé par les ions  $Ca^{2+}$ ) et dans le site 6h de l'apatite, étant donné que ces deux bandes d'absorption sont très proches sur les spectres (voir chapitre 2). L'étude de la transition hypersensible  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  montre donc ici son intérêt puisqu'elle permet de différencier clairement les contributions dues aux deux phases apatite et powellite.

### 3. Discussion : origines possibles de l'effet des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre

En considérant l'ensemble des résultats structuraux et de tendance à la cristallisation présentés dans ce chapitre ainsi que les données de la littérature présentées dans le chapitre 1, il apparaît qu'en l'absence de terres rares, les entités  $MoO_4^{2-}$  associées aux cations  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  présentent une forte tendance à clusteriser dans les régions dépolymérisées du verre et à se séparer sous la forme de sphérules qui peuvent ensuite cristalliser. **L'ajout de  $TR_2O_3$  à la composition du verre induit une forte diminution de la tendance des entités  $MoO_4^{2-}$  à se séparer jusqu'à l'obtention d'un verre homogène à partir de 8 % massiques en  $TR_2O_3$  (excepté dans le cas où la phase apatite cristallise c'est-à-dire pour les compositions où la concentration en  $Nd_2O_3$  est supérieure à 12 % massiques ou la concentration en  $La_2O_3$  supérieure à 16 % massiques)<sup>25</sup>.** Afin de tenter d'expliquer ce phénomène, nous pouvons envisager deux hypothèses différentes, en considérant la localisation préférentielle ou non des cations  $TR^{3+}$  au voisinage des entités  $MoO_4^{2-}$ .

La première hypothèse consiste à considérer que les cations  $TR^{3+}$  auraient une interaction préférentielle avec les entités  $MoO_4^{2-}$  dans le verre. Dans ce cas, les cations  $TR^{3+}$  seraient directement localisés à proximité des entités molybdates (c'est-à-dire dans leur première sphère de coordination) et seraient préférentiellement entourés par ces entités comme dans les phases cristallines de molybdates de terre rare ( $Nd_2(MoO_4)_3$ <sup>26</sup> par exemple [80-83]). Ainsi, selon cette hypothèse, les cations  $TR^{3+}$  remplaceraient – tout du moins partiellement – les cations compensateurs de charge  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  des entités  $MoO_4^{2-}$  lors de l'ajout progressif de  $TR_2O_3$ . Cette première hypothèse expliquerait la disparition de la cristallisation des

<sup>25</sup> Notons toutefois que ces observations ne sont valables que pour cette composition de verre étudiée en refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

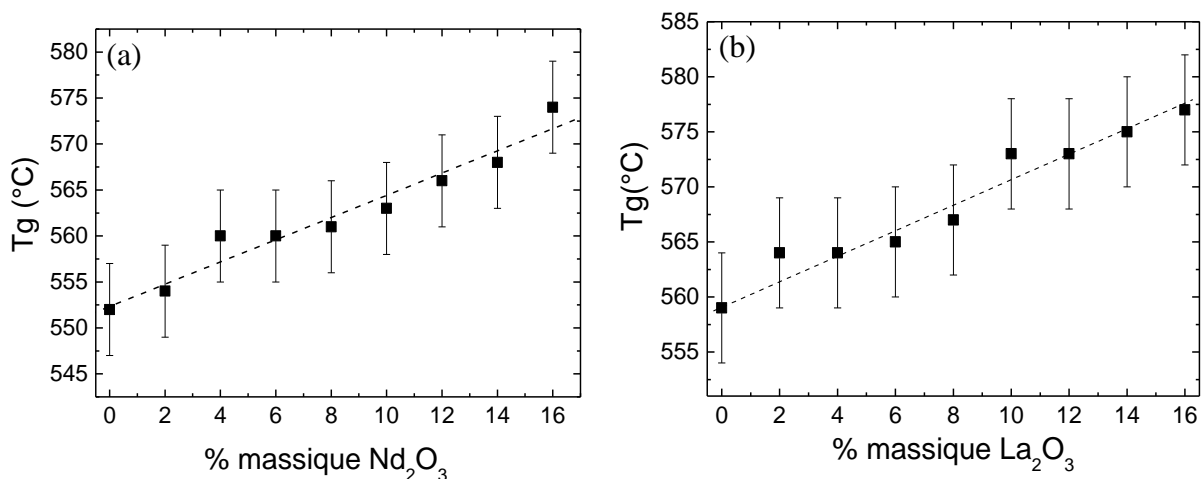
<sup>26</sup> Ces phases ont une structure monoclinique, qui est très proche de la structure scheelite de  $CaMoO_4$  (voir chapitre 1). En effet, la structure de ces phases dérive simplement de la structure scheelite par la présence de lacunes occupant 1/3 des positions du calcium avec une disposition ordonnée. Dans ces phases, le molybdène est présent sous forme d'entités tétraédriques qui sont reliées par les sommets à des polyèdres de terres rares ( $TRO_8$ ).

molybdates de calcium et sodium lorsque la concentration en oxyde de terre rare augmente (Figures 4, 5 et 21). De plus, le déplacement vers les plus hautes fréquences de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre, observé en spectroscopie Raman jusqu'à 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (Figures 20 et 22), serait également en accord avec un changement de la nature des compensateurs de charges (ici les ions  $\text{TR}^{3+}$  de force de champ plus élevée) des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Le plateau observé au-delà de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (Figure 20b et 22) pourrait alors être expliqué par le fait qu'au-delà de cette concentration en oxyde de terre rare, toutes les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  présentes dans le verre seraient connectées à des cations  $\text{TR}^{3+}$  et par conséquent, leur environnement n'évoluerait plus. Cependant, si une telle interaction préférentielle existait entre les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  et les cations  $\text{TR}^{3+}$ , on peut penser que l'environnement de ces derniers serait significativement modifié par la présence de molybdène dans la composition du verre, et leur spectre d'absorption optique serait par conséquent affecté. Or, il a été montré précédemment que l'allure des bandes d'absorption des deux transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$  associées aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre (Figures 23a et 24) n'évoluait pas, indépendamment de la concentration en oxyde de néodyme et de la présence ou non de molybdène dans le verre. Cela signifie donc que les cations  $\text{TR}^{3+}$  réussissent toujours à satisfaire un même type d'environnement dans les régions dépolymérisées de la structure du verre et que la présence des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre ne modifie pas leur environnement de façon significative. Ainsi, la première hypothèse qui consiste à considérer que les cations  $\text{TR}^{3+}$  auraient une interaction préférentielle avec les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre ne peut pas être validée. De plus, si une telle interaction existait entre la terre rare et le molybdène, la cristallisation de phases molybdates de terre rare de type  $\text{TR}_2(\text{MoO}_4)_3$  serait attendue après refroidissement de la fonte, ce qui n'est pas le cas dans nos échantillons.

La deuxième hypothèse consiste à considérer que **les ions  $\text{TR}^{3+}$  auraient plutôt un « effet dispersant » sur les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre, en gênant leur regroupement au sein du liquide surfondu.** En effet, d'après les résultats présentés dans ce chapitre, la terre rare génère une modification importante de la structure du verre en créant des atomes d'oxygène non-pontants et en changeant la distribution des cations alcalins dans le réseau vitreux. De plus, les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  et les cations  $\text{TR}^{3+}$  s'incèrent tous deux préférentiellement dans les régions dépolymérisées du verre c'est-à-dire dans les régions riches en NBOs et en cations alcalins et alcalino-terreux (voir chapitre 1). Par conséquent, même si les cations  $\text{TR}^{3+}$  ne sont pas préférentiellement localisés à côté des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  (première hypothèse), l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare à la composition du verre pourrait perturber de plus en plus leur tendance à se regrouper (séparation de phase + cristallisation), jusqu'à leur dispersion totale à partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ . Cette seconde hypothèse est en accord avec la disparition observée des phases molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$ ) à partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (Figures 4, 5, 21 et 26). Le déplacement observé en Raman pour la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres trempés ou refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  est également en accord avec cette hypothèse d'un effet dispersant. En effet, tant que les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  auraient tendance à être regroupées (c'est-à-dire pour une concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  inférieure à 8 % massiques), les cations  $\text{TR}^{3+}$  ajoutés à la composition

du verre auraient tendance à diluer ces entités, grâce à leur dispersion statistique dans les régions dépolymérisées où sont également localisées les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Ainsi, en raison de l'augmentation de la force de champ moyenne des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et de plus en plus de  $\text{Nd}^{3+}$ ) dans ces zones dépolymérisées et donc autour des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la bande observée en Raman se déplacerait (Figures 20 et 22). A partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  seraient totalement dispersées à l'aide des ions  $\text{TR}^{3+}$ , ce qui expliquerait la valeur constante de fréquence atteinte pour le maximum de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres trempés et dans les verres refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figures 20b et 22). Cette hypothèse confirmerait également les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption optique (Figures 23a et 24). En effet, dans ce cas, comme les cations  $\text{TR}^{3+}$  ne serait pas préférentiellement localisés au voisinage immédiat des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  mais uniquement dans les mêmes régions dépolymérisées du réseau silicaté, il semble logique de penser qu'ils arriveraient à satisfaire leur environnement dans le verre, indépendamment de la présence des entités  $\text{MoO}_4^{2-27}$ .

Ainsi, nous estimons que les résultats présentés dans ce chapitre sont d'avantage en accord avec la seconde hypothèse à savoir que **l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare perturbe de plus en plus la tendance à se regrouper des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  jusqu'à leur dispersion totale à partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , ceci menant à la disparition de la séparation de phase et de la cristallisation des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$** . Ceci est également confirmé par l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  (Figure 27) avec l'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare (dans ce cas néodyme).



**Figure 27.** Evolution de la température de transition vitreuse (a) en fonction de la concentration en oxyde de néodyme dans les verres de la série «  $\text{Ndx}$  » ( $x$  : % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) et (b) en fonction de la concentration en oxyde de lanthane dans les verres de la série «  $\text{Lax}$  » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

<sup>27</sup> Ceci est confirmé par les résultats présentés dans la Figure 18 qui montrent que pour la gamme de concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  étudiée, les ions  $\text{TR}^{3+}$  trouvent suffisamment de compensateurs de charge pour s'insérer dans les zones dépolymérisées.

En effet, **en plus de cette dispersion des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , le fait que  $T_g$  augmente<sup>28</sup> avec l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  traduit un renforcement des régions dépolymérisées du réseau vitreux, et une diminution de la mobilité des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , rendant ainsi leur regroupement plus difficile.**

De plus, **cette inhibition de la cristallisation des phases molybdates** au cours du refroidissement de la fonte suite à l'ajout de terres rares **pourrait également s'expliquer à l'aide du principe de confusion chimique** décrit par Lucas *et al.* dans le cas des verres fluorés<sup>29</sup> [84]. Ce même principe de confusion permet également d'expliquer la formation de verres silicatés inversés hautement dépolymérisés avec plus de 50 % molaires d'oxyde alcalins et alcalino-terreux de nature diverses ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) [85] ainsi que la possibilité d'obtenir par simple coulée des lingots de verres métalliques contenant de nombreux éléments [86,87]. Dans notre cas, la diversité des phases molybdates de terres rares<sup>30</sup> [80,88-90] qui pourraient cristalliser dans nos verres avec l'incorporation de teneurs croissantes en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  perturberait localement la cristallisation des molybdates alcalins et alcalino-terreux par le même principe de confusion que celui présenté ci-dessus (présence de 3 types de cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{TR}^{3+}$  conduisant à des phases cristallines de natures différentes). En effet, l'augmentation du nombre de phases cristallines pouvant se former conduirait à une perturbation mutuelle des vitesses de nucléation et croissance de ces phases, générant ainsi une frustration du système (absence de cristallisation et obtention d'un état vitreux).

Finalement, pour résumer cette discussion, la Figure 28 présente une proposition de structure pour un verre aluminoborosilicaté contenant à la fois du molybdène et des terres rares. Elle met notamment en évidence la présence simultanée des ions  $\text{TR}^{3+}$  et des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les régions dépolymérisées riches en NBOs et en cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  dont la taille augmente avec l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (rôle de modificateurs), ce qui aura pour conséquence une meilleure dispersion des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Notons toutefois que la présence d'une faible fraction de cations  $\text{TR}^{3+}$  agissant directement comme compensateur de charge des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  (première hypothèse) ne peut pas être totalement exclue. Cette étude devra

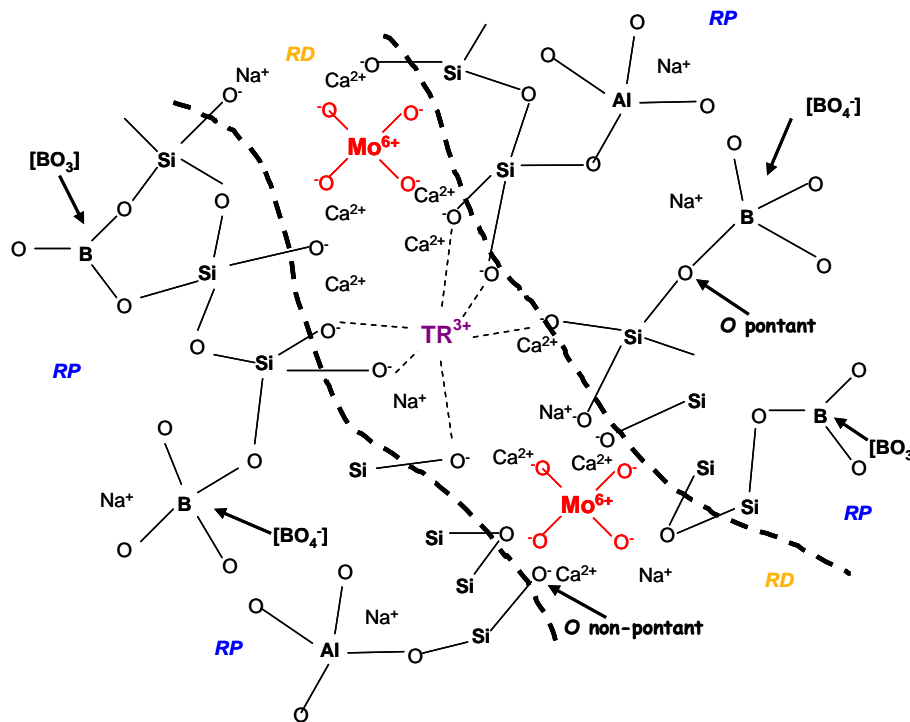
---

<sup>28</sup> L'augmentation observée peut s'expliquer par une augmentation de la force moyenne des liaisons entre cations et NBOs dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux.

<sup>29</sup> Le principe de confusion correspond à une inhibition de la cristallisation dans les verres liée à l'introduction d'un grand nombre de composants dans la composition du verre et qui peuvent tous donner lieu à la formation de phases cristallines de différentes natures. En effet, l'ajout de nombreux composants qui sont susceptibles de cristalliser va avoir pour conséquence une perturbation des vitesses de nucléation et de croissance de chacune des phases cristallines, ce qui va conduire finalement à une frustration du système et à l'obtention d'un état vitreux, sans cristallisation [84].

<sup>30</sup> Les molybdates de terres rares sont très nombreux. Ces phases peuvent toutes s'écrire sous la formule chimique générale  $\text{TR}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+3}$ , avec  $n$  entier ou fractionnaire [80]. D'une façon générale, ces phases peuvent être classées en trois catégories : les molybdates normaux de formule  $\text{TR}_2(\text{MoO}_4)_3$  lorsque  $n = 3$ , les polymolybates lorsque  $n > 3$  (comme  $\text{TR}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  par exemple), et les molybdates basiques lorsque  $n < 3$  (comme  $\text{TRMoO}_6$  par exemple). Toutes ces phases sont donc susceptibles, en théorie, de se former dans nos verres lors du refroidissement de la fonte. Par ailleurs, des solutions solides appartenant au système  $\text{CaMoO}_4$ - $\text{TR}_2(\text{MoO}_4)_3$  telles que  $\text{CaTR}_2(\text{MoO}_4)_4$  et  $\text{CaTR}_4(\text{MoO}_4)_7$  ont été reportées dans la littérature [88,89] et pourraient également cristalliser dans nos verres, tout comme les phases de type  $\text{MTR}(\text{MoO}_4)_3$  (avec R un cation alcalin) [90].

donc être complétée par de nouvelles caractérisations structurales utilisant d'autres techniques comme notamment la RMN ( $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{17}\text{O}$ )<sup>31</sup>, la RPE pulsée du néodyme<sup>32</sup> ou encore les spectroscopies EXAFS et XANES afin de comprendre de façon plus précise la relation pouvant exister entre le molybdène et les terres rares au sein du réseau vitreux.



**Figure 28.** Proposition de schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène et du néodyme, d'après cette étude et les résultats reportés dans la littérature [2,5,13,20,22,27,35,79,91] et selon le modèle du réseau aléatoire modifié de verres silicatés [92]. Sur cette figure sont montrés : les entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$ , non reliées directement au réseau aluminoborosilicaté et localisées dans les régions dépolymérisées de la structure du verre, les cations  $\text{Nd}^{3+}$  entourés de 6 à 8 atomes d'oxygène non-pontants et localisés dans les régions silicatées dépolymérisées du réseau vitreux, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , les unités tétraédriques  $\text{BO}_4$  dont la charge peut être compensée par  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  (préférentiellement par les cations  $\text{Na}^+$ ), les triangles  $\text{BO}_3$  et les unités tétraédriques  $\text{AlO}_4$  dont la charge est uniquement compensée par les cations  $\text{Na}^+$ . Des exemples d'oxygène pontant et non-pontants sont également présentés. RD : région dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants), RP : région polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants). Les lignes en pointillé séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées.

## 4. Conclusions du chapitre 4

L'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), de 0 à 3,54 % molaires (c'est-à-dire de 0 à 16 % massiques), sur la séparation de phase et la tendance à la cristallisation des molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ) ainsi que sur la structure du verre a été étudié pour une composition de verre issue d'une simplification du verre HTC à

<sup>31</sup> Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut (§ 2.2.1.), la RMN  $^{95}\text{Mo}$  (après enrichissement des verres) nous permettrait de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie Raman concernant l'évolution de l'environnement du molybdène avec l'ajout de teneur croissante en oxyde de terre rare. Quant à la RMN  $^{17}\text{O}$  (également après enrichissement des verres), elle nous permettrait de mettre évidence, ou non, la présence de connections de type TR-O-Mo dans nos verres, avec l'étude de verres étalons très simples et de phases cristallines contenant à la fois des terres rares et du molybdène.

<sup>32</sup> Cette technique nous permettrait d'avoir accès à la nature des noyaux ( $I \neq 0$ ) présents dans le voisinage des cations  $\text{Nd}^{3+}$ .

22,5 % massiques en PFA. Les principales conclusions obtenues pour cette étude sont les suivantes:

- L'étude des verres trempés par MET révèle que **l'ajout d'oxyde de terre rare inhibe la séparation de phase verre-verre.**
- L'étude de la cristallisation des verres refroidis lentement à 1°C/min, menée par DRX, MEB et spectroscopie Raman, montre que **l'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare dans la composition du verre inhibe la séparation de phase et la cristallisation des molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CaMoO}_4$ ).** Ainsi, **la solubilité du molybdène dans le verre augmente lorsque la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  augmente,** comme cela a été confirmé par analyse microsonde. Ceci est très intéressant pour l'application nucléaire étant donné que toute cristallisation de phases molybdates peut être évitée à partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , et particulièrement celle de la phase hydrosoluble  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . **Cependant, pour de fortes concentrations en oxyde de terre rare (c'est-à-dire dépassant 12 % massiques en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ou 16 % massiques en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), la cristallisation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est observée** lors du refroidissement de la fonte. Dans ce cas, **la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  se produit à nouveau entre les cristaux d'apatite, dans le verre résiduel appauvri en terre rare.** Pour l'application nucléaire, la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  ne doit donc pas être trop élevée. En ce qui concerne le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA, la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  est d'environ 10 % massiques (pour une concentration en  $\text{MoO}_3$  identique à celle des verres des séries « Ndx » et « Lax »). Il n'y a donc pas de problème de cristallisation d'apatite (ni de molybdates) pour cette composition.
- L'étude structurale réalisée par spectroscopie d'absorption optique (transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ ) des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans les échantillons de verre refroidis lentement à 1°C/min confirment l'effet de l'ajout d'oxyde de terre rare sur la cristallisation des molybdates (à savoir leur inhibition) et met en évidence **l'incorporation de cations  $\text{TR}^{3+}$  dans la phase powellite  $\text{CaMoO}_4$ .**
- L'étude structurale réalisée par spectroscopies RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) et Raman montre que **l'augmentation de la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  dans la composition du verre induit une dépolymérisation du réseau vitreux** (création d'atomes d'oxygène non-pontants). La terre rare agit donc comme un modificateur de réseau, en accord avec les résultats de la littérature [5-11,20]. **Une compétition entre les ions  $\text{TR}^{3+}$  et les unités  $\text{BO}_4$  est également observée lorsque la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  augmente pour l'association avec les compensateurs de charge, ce qui se traduit par une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ ,** et en particulier une diminution du nombre d'unités  $\text{BO}_4$  (4Si) (tandis que les unités  $\text{BO}_4$  (3Si,1B) restent stables) et une augmentation du nombre d'unités  $\text{BO}_3$  « ring » (tandis que les unités  $\text{BO}_3$  « non-ring » restent stables). Cette modification du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  entraîne donc un changement d'environnement d'**une fraction des ions  $\text{Na}^+$  qui passent de compensateurs de**

**charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à modificateurs de réseau disponibles pour les ions  $\text{TR}^{3+}$ .** Par ailleurs, **d'autres ions  $\text{Na}^+$  voient leur environnement modifié et passent de modificateurs de réseau à compensateurs de charge pour les polyèdres  $\text{LaO}_7$  ou  $\text{LaO}_8$ .** Quant à l'environnement de l'aluminium, il n'est pas modifié par l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare. Il est toujours présent sous forme d'unités tétraédriques  $\text{AlO}_4$  dont l'excès de charge négative est préférentiellement compensé par les ions  $\text{Na}^+$ .

- L'étude structurale réalisée par spectroscopie Raman révèle **que l'environnement du molybdène est modifié par l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  dans la composition de verre.** Ceci peut s'expliquer par la présence de quantités croissantes de cations  $\text{TR}^{3+}$  dans les régions riches en atomes d'oxygène non-pontants (augmentation de la force de champ moyenne des cations dans ces régions). Cependant, d'après les résultats d'absorption optique (et de RMN), il apparaît que pour tous les verres de cette étude, **les cations  $\text{TR}^{3+}$  trouvent toujours suffisamment d'ions compensateurs de charge pour s'incorporer dans les régions dépolymérisées silicatées la structure du verre, et ce indépendamment de la concentration en oxyde de terre rare et indépendamment de la présence ou non de molybdène dans le verre.**
- Même si l'effet important de la terre rare sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates dans des verres aluminoborosilicatés a été clairement démontré dans ce chapitre, l'origine exacte de cet effet n'est pas encore parfaitement comprise et d'autres études structurales doivent être réalisées pour compléter ce travail. Cependant, d'après les études réalisées dans ce travail de thèse, l'explication la plus probable semble être celle d'une **contribution de la terre rare à disperser les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la structure du verre et à gêner leur regroupement dans le liquide surfondu** (diminution de la séparation de phase et de la cristallisation).

Pour finir, rappelons que pour savoir si d'autres éléments peuvent avoir le même effet que les terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre, une autre série de verres a été synthétisée et étudiée, en remplaçant totalement la terre rare par un autre élément (Zn, Zr, Ba ou Fe). Les résultats obtenus pour cette série sont présentés dans l'annexe 3.

## 5. Références bibliographiques

- [1] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2752.
- [2] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.
- [3] P. Loiseau, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2001).
- [4] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 53.
- [5] I. Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004) <http://pastel.paristech.org/1075/>.
- [6] T. Schaller, J. F. Stebbins, M. C. Wilding, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 146.



- [7] A. Bonamartini Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A. N. Cormack, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1185.
- [8] Z. N. Utegulov, M. A. Eastman, S. Prabakar, K. T. Mueller, A. Y. Hamad, J. P. Wicksted, G. S. Dixon, J. Non-Cryst. Solids 315 (2003) 43.
- [9] A. Mekki, K. A. Ziq, D. Holland, C. F. McConville, Phys. Chem. Glasses 43 (2002) 41.
- [10] B. M. J. Smets, D. M. Krol, Phys. Chem. Glasses 25 (1984) 113.
- [11] H. Li, Y. Su, L. Li, D. M. Strachan, J. Non-Cryst. Solids 292 (2001) 167.
- [12] J. F. Stebbins, Handbook of Physical Constants 2 (1995) 303.
- [13] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, M. Lenoir, Verre 14 (2008) 47.
- [14] T. Charpentier, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (1998).
- [15] F. Angeli, T. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteau, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2693.
- [16] F. Angeli, T. Charpentier, P. Faucon, J-C. Petit, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10356.
- [17] S. Ghose, T. Tsang, Am. Mineral. 58 (1973) 748.
- [18] F. Angeli, J-M. Delaye, T. Charpentier, J-C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, J. Non-Cryst. Solids 276 (2000) 132.
- [19] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. petite, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004) 7625.
- [20] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, « Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes ». Nova Science Publishers. Hauppauge. New York (USA) (2009).
- [21] P. J. Dirken, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, Solid State Nucl. Magn. Reson. 5 (1995) 189.
- [22] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J-L. Dussossoy, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1895.
- [23] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, D. Ghaleb, J. Non-Cryst. Solids 341 (2004) 26.
- [24] L. S. Du, J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 315 (2003) 239.
- [25] L. S. Du, J. F. Stebbins, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10063.
- [26] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, J. Non-Cryst. Solids 331 (2003) 128.
- [27] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Vermaut, Appl. Magn. Reson. 32 (2007) 613.
- [28] H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa, Phys. Chem. Miner. 24 (1997) 53.
- [29] F. Angeli, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (2000).
- [30] F. A. Cotton, M. Wing, Inorg. Chem. 4 (1965) 867.
- [31] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 21 (1990) 683.
- [32] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [33] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials, Ceram. Trans. 207 (2009) 59.
- [34] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat, Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale Atalante : Nuclear fuel cycles for a sustainable future, Montpellier, France (2008).
- [35] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, J. Nucl. Mater, 396 (2010) 94.
- [36] D. A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New-York, 1977, p.276.
- [37] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323.
- [38] F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 53.
- [39] P. McMillan, Am. Mineral. 69 (1984) 622.
- [40] B. O. Mysen, J. D. Frantz, Contrib. Mineral. Petrol. 117 (1994) 1.
- [41] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, Phys. Chem. Glasses 31 (1990) 30.
- [42] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids 20 (1976) 193.
- [43] T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White; J. Chem. Phys. 75 (1981) 3226.
- [44] T. Furukawa, W. B. White, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2689.

- [45] T. Furukawa, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 443.
- [46] N. Zotov, *J. Non-Cryst. Solids*. 287 (2001) 231.
- [47] F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4292.
- [48] E. Sarantopoulou, C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, G. A. Kourouklis, *J. Phys. Condens. Mater.* 14 (2002) 8925.
- [49] S. P. S. Porto, J. F. Scott, *Phys. Rev.* 157 (1967) 717.
- [50] D. Christofilos, G. A. Kourouklis, S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 1125.
- [51] V. P. Mahadevan Pillai, T. Prodeep, M. J. Bushiri, *Spectrochimica Acta Part A* 53 (1996) 867.
- [52] S. J. A. Pope, Y. D. West, *Spectrochimica Acta Part A* 51 (1995) 2011.
- [53] R. H. Busey, O. L. Keller, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 215.
- [54] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, A. Gajovic, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 76.
- [55] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, M. Karabulut, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 128.
- [56] J. Maaß, H. Ahrens, P. Frödel, K. Bärner, *Solid State Commun.* 87 (1993) 567.
- [57] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.-C. Lassègues, *Spectrochim. Acta Part A* 51 (1995) 1323.
- [58] S. H. Santagneli, C. C. de Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro, Y. Messadeg, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10109.
- [59] Y. Waseda, H. Suito, *Trans Iron Steel Inst. Japan* 17 (1977) 82.
- [60] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S. J. Gurman, *Nature* 293 (1981) 611.
- [61] Y. Waseda, J. M. Toguri, *Metal. Trans. B* 8B (1977) 563.
- [62] C. Lopez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (2002).
- [63] C. Lopez, X. Deschanel, C. Den Auwer, J.-N. Cachia, S. Peugeot, J.-M. Bart, *Phys. Scr.* 115 (2005) 342.
- [64] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J.-L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 320.
- [65] S. Kroeker, I. Farnan, S. Schuller, T. Advocat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1124 (2009) 153.
- [66] S. Kroeker, C. S. Higman, V. K. Michaelis, N. B. Svenda, S. Schuller, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) AA03-03.
- [67] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 237.
- [68] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 189.
- [69] K. Gatterer, «Borate Glasses, Crystals and Melts », Ed A. C. Wright, S. A. Feller, A. C. Hannon, *Society of Glass Technology* (1997) 384.
- [70] A. A. Dymnikov, A. K. Przhhevskii, *J. Non-Cryst. Solids* 215 (1997) 83.
- [71] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 15.
- [72] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, O. Pinet, *J. Non-Cryst. Solids*. 333 (2004) 199.
- [73] R. J. Short, R. J. Hand, N. C. Hyatt, G. Möbus, *J. Nucl. Mater.* 340 (2005) 179.
- [74] M. Schieber, L. Holmes, *J. Appl. Phys.* 35 (1964).
- [75] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 1401.
- [76] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon I (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).
- [77] C. Mendoza, G. Panczer, D. de Ligny, I. Bardez-Gibboire, S. Schuller, S. Peugeot, *Ceram. Transac.* 217 (2010) 43.
- [78] L. H. C. Andrade, D. Reyes Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreetta, M. Siu Li, A. Bernier, Y. Guyot, G. Boulon, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 25 (2005) 55.
- [79] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774.
- [80] J. Huang, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1983).
- [81] W. Jeitschko, *Acta. Cryst.* B28 (1972) 60.
- [82] W. Jeitschko, *Acta. Cryst.* B29 (1973) 2074.
- [83] K. Nassau; P. B. Jamieson, J. W. Schiever, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 1225.
- [84] J. Lucas, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1.

- [85] H. J. L. Trapps, J. M. Stevels, *Glasstech Ber.* 32 (1959) 32.
- [86] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, *Mater. Sci. Eng. R* 44 (2004) 45.
- [87] A. L. Greer, *Science* 267 (1995) 1947.
- [88] V. V. Vakulyuk, A. A. Evdokimov, T. A. Berezina, *Zh. Neorg. Khim* 27 (1982) 1812.
- [89] V. V. Vakulyuk, A. A. Evdokimov, T. A. Berezina, *Russ. J. Inorg. Chem.* 27 (1982) 1022.
- [90] V. V. Atuchin, O. D. Chimitova, T. A. Gavrilova, M. S. Molokeev, S.-J. Kim, N. V. Surovtsev, B. G. Bazarov, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 683.
- [91] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb, *J. Non-Cryst Solids* 354 (2008) 98.
- [92] G. N. Greaves, S. Den, *Adv. Phys.* 56 (2007) 1.

# Chapitre 5

## Effet du molybdène sur la cristallisation d'un verre aluminoborosilicaté riche en oxyde de terre rare

<b>1. ROLE STRUCTURAL DU MOLYBDENE DANS LE VERRE ET IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE .....</b>	<b>145</b>
1.1. IMPACT DU MOLYBDENE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU ALUMINOBOROSILICATE ET SUR LA DISTRIBUTION DES CATIONS COMPENSATEURS DE CHARGE .....	145
1.1.1. <i>Homogénéité des échantillons de verres étudiés</i> .....	145
1.1.2. <i>Evolution de l'environnement du molybdène</i> .....	148
1.1.3. <i>Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement du silicium</i> .....	150
1.1.4. <i>Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement de l'aluminium</i> .....	151
1.1.5. <i>Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement du bore</i> .....	153
1.1.6. <i>Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement du sodium</i> .....	155
1.2. IMPACT DU MOLYBDENE SUR L'ENVIRONNEMENT DU NEODYME DANS LE VERRE .....	158
1.3. CONCLUSION SUR LES MODIFICATIONS STRUCTURALES INDUITES PAR L'AJOUT DE TENEURS CROISSANTES EN MOO <sub>3</sub> DANS LE VERRE .....	159
<b>2. EFFET DU MOLYBDENE SUR LA CRISTALLISATION DE L'APATITE.....</b>	<b>161</b>
2.1. EVOLUTION DE LA CRISTALLISATION DANS LES VERRES REFROIDIS LENTEMENT A 1°C/MIN.....	161
2.2. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	165
2.3. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION OPTIQUE .....	167
2.4. MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET NUCLEANT DE MOO <sub>3</sub> SUR LA CRISTALLISATION DE L'APATITE .....	168
<b>3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5 .....</b>	<b>175</b>
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>177</b>



## Chapitre 5

# Effet du molybdène sur la cristallisation d'un verre aluminoborosilicaté riche en oxyde de terre rare

Ce chapitre constitue le second volet d'étude concernant l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté issu d'une simplification du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA. Après s'être intéressé dans le chapitre précédent (chapitre 4) à l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), nous allons à présent étudier l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur la cristallisation de l'apatite silicatée riche en terre rare ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ).

La série de verres étudiée ici est la série « Mox » (Tableau 3, chapitre 2) où la concentration en oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  est progressivement augmentée de 0 à 3,68 % molaires (c'est-à-dire de 0 à 7 % massiques) et les rapports molaires des autres oxydes sont maintenus constants (la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est d'environ 16 % massiques). Dans cette série, l'ensemble des terres rares a été simulé par l'oxyde de néodyme<sup>1</sup>. Cependant, pour les besoins de la spectroscopie RMN, une série de verres supplémentaire (série « LaMox ») a été élaborée en remplaçant la totalité de l'oxyde de néodyme par l'oxyde de lanthane non paramagnétique. La structure et la tendance à la cristallisation des verres de cette série ont été étudiées systématiquement de la même façon que la série « Mox » et les résultats obtenus pour les deux séries sont très similaires. Ainsi, seuls les résultats obtenus pour la série « Mox » sont présentés dans ce chapitre, à l'exception des spectres RMN qui correspondent aux verres de la série « LaMox ».

Ainsi, nous présenterons dans un premier temps le rôle structural du molybdène dans notre verre aluminoborosilicaté simplifié ainsi que son impact sur l'environnement de la terre rare dans le verre. Puis, nous nous intéresserons à l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur la cristallisation de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et des molybdates dans des verres refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante (refroidissement représentatif du refroidissement réel après coulée en cœur de conteneur industriel) et également dans des verres traités thermiquement par nucléation et croissance (afin d'exacerber la cristallisation des différentes phases et de faciliter l'interprétation des

---

<sup>1</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la concentration en oxyde de terre rare dans les verres des séries « Mox » et « LaMox » est supérieure à la teneur en terres rares contenue dans le verre HTC à 22,5 % massiques en produits de fission et actinides (3,5 % molaires contre 2,03 % molaires respectivement), afin de se trouver dans des conditions pénalisantes et de favoriser la cristallisation de la phase apatite. Les concentrations molaires des autres oxydes sont quant à elles identiques à celles contenues dans le verre HTC.

résultats). Finalement, nous discuterons des mécanismes de cristallisation de l'apatite, qui varient en fonction de la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans le verre.

## 1. Rôle structural du molybdène dans le verre et impact sur l'environnement de la terre rare

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, dans les verres borosilicatés, le molybdène est présent dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux, sous forme de tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  qui ne sont pas connectés au réseau silicaté et qui sont entourés de cations alcalins et alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) pour compenser leur excès de charge négative [1-13]. Afin d'étudier l'impact des variations de concentration en oxyde de molybdène sur l'évolution de la structure du verre (modification de l'environnement des formateurs et des modificateurs de réseau), les différents verres des séries « Mox » et « LaMox » trempés depuis l'état fondu ont été caractérisés par spectroscopie Raman et RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ). De plus, l'évolution de l'environnement des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans les verres de la série « Mox » a été suivie par spectroscopie d'absorption optique. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans cette partie.

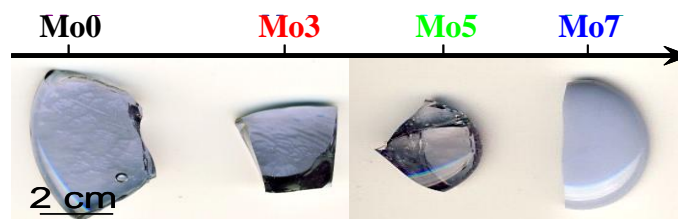
*Remarque* : Il s'agit ici d'étudier les changements structuraux induits par l'ajout de teneurs croissantes en cations  $\text{Mo}^{6+}$  à force de champ élevée ( $F \sim 1,90 \text{ \AA}^{-2}$ ) [1]. Les résultats obtenus pourront ensuite être comparés à ceux du chapitre précédent, où nous nous sommes intéressés à l'ajout de teneurs croissantes en cations  $\text{TR}^{3+}$  à force de champ plus faible ( $F \sim 0,5 \text{ \AA}^{-2}$ ) [1]. Dans les deux cas ( $\text{MoO}_3$  et  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ), les teneurs en oxydes sont comparables : de 0 à 3,6 % molaires environ. Il sera donc intéressant de comparer l'impact structural de ces deux oxydes dont l'un peut être considéré comme « acide » ( $\text{MoO}_3$  qui forme l'oxoanion  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre) et l'autre comme « basique » ( $\text{TR}_2\text{O}_3$  dont on a vu dans le chapitre précédent qu'il avait un comportement de modificateur). Ces termes « acide » et « basique » sont employés dans le sens de Lewis (la base donne des électrons) ou – ce qui revient au même ici – dans le sens d'oxoacidité (la base donne un anion oxo  $\text{O}^{2-}$ ). Le solvant  $\text{SiO}_2$  a alors une acidité intermédiaire : plus acide que  $\text{TR}_2\text{O}_3$  mais moins que  $\text{MoO}_3$ .

### 1.1. Impact du molybdène sur la structure du réseau aluminoborosilicaté et sur la distribution des cations compensateurs de charge

#### 1.1.1. Homogénéité des échantillons de verres étudiés

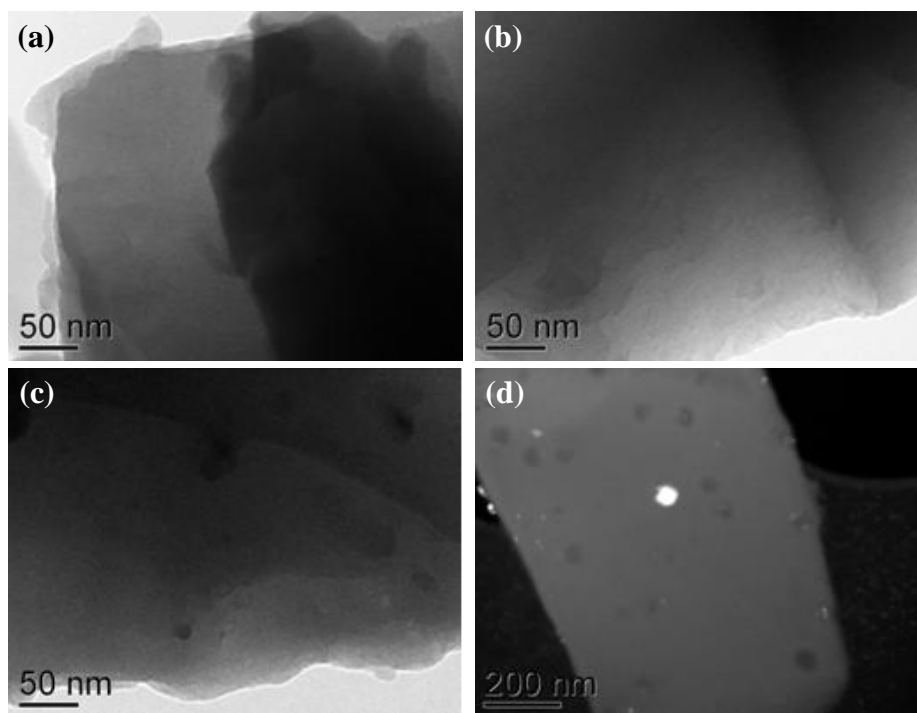
Avant d'étudier les évolutions structurales induites dans les verres par l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'homogénéité des différents verres synthétisés. A l'issue de la deuxième trempe réalisée lors du protocole de synthèse des verres (voir chapitre 2), tous les échantillons de la série « Mox » sont homogènes et transparents (Figure 1), à l'exception du verre Mo7. En effet, celui-ci est

opaque (Figure 1), ce qui traduit l'existence d'un phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation. Pour ces verres trempés, la limite de solubilité du molybdène dans le verre semble donc être atteinte pour des concentrations en  $\text{MoO}_3$  comprise entre 2,61 et 3,68 % molaires (soit entre 5 et 7 % massiques).



**Figure 1.** Photos des verres trempés de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ).

Afin de connaître l'origine de l'opacité du verre Mo7 et de vérifier l'homogénéité des autres verres de la série « Mox », des observations ont été réalisées au MET et sont présentées dans la Figure 2.



**Figure 2.** Clichés MET des verres trempés de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ). (a) Mo0 ; (b) Mo3 ; (c) Mo5 ; (d) Mo7. Les verres Mo0, Mo3 et Mo5 sont observés en champ clair tandis que le verre Mo7 est observé en champ sombre. Ces échantillons ont également été observés au MEB-FEG ce qui nous a permis de faire des analyses EDX sur les sphérules présentes dans le verre Mo7. Ces sphérules sont riches en molybdène, calcium et sodium. Notons que sur le cliché MET du verre Mo5 (Figure 2c), les petites taches sombres qui sont observées à certains endroits correspondent à des petits éclats de verre qui sont posés sur l'éclat que nous avons observé.

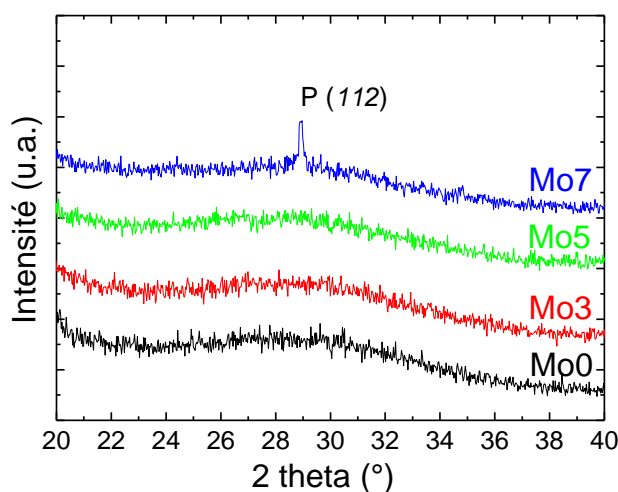
Les clichés obtenus confirment la bonne homogénéité des verres Mo0, Mo3 et Mo5, étant donné qu'aucun phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation n'est observé (Figures 2a-c). En revanche, pour l'échantillon Mo7, des sphérules d'environ 50 nm de



diamètre apparaissent sur le cliché MET (Figure 2d), ce qui suggère que l'opacité de cet échantillon est due à une séparation de phase verre-verre<sup>2</sup>.

De plus, il est intéressant de noter que certaines sphérules apparaissent plus sombres que la matrice englobante tandis que d'autres (une en particulier située au centre de la Figure 2d) apparaissent beaucoup plus claires (blanches). Ceci indique que certaines sphérules sont cristallisées. En effet, lorsque les échantillons sont observés en champ sombre (comme c'est le cas pour l'échantillon Mo7), les cristaux qui diffractent, contrairement aux amorphes, peuvent ressortir blancs en fonction de l'orientation de l'échantillon dans le microscope. Cependant, il est important de noter que les sphérules blanches sont nettement moins nombreuses que les sphérules sombres (même en observant l'échantillon suivant différentes orientations), ce qui signifie que la quantité de cristaux présents dans cet échantillon n'est pas très significative.

Ces différentes observations peuvent être complétées par DRX. Les diffractogrammes des verres trempés de la série « Mox », présentés dans la Figure 3, montrent qu'aucun pic de diffraction n'est détecté dans les échantillons Mo0, Mo3 et Mo5. Ceci indique donc que ces verres sont totalement amorphes (dans la limite de détection des rayons X), ce qui est en accord avec les observations visuelles et les clichés MET. Le verre Mo7 présente quant à lui un pic de diffraction situé à  $2\theta = 28,8^\circ$ , qui peut être associé à la cristallisation de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  (pic le plus intense de la phase correspondant au plan  $112$ ). Cependant, l'intensité de ce pic de diffraction est très faible, ce qui signifie que la cristallisation de la powellite n'est pas très importante et que l'échantillon reste essentiellement amorphe. Ces résultats sont donc en accord avec les observations MET du verre Mo7 (Figure 2d).



**Figure 3.** Diagrammes de rayons X des verres trempés de la série « Mox » ( $x$ : % massique en  $\text{MoO}_3$ ). P : Powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

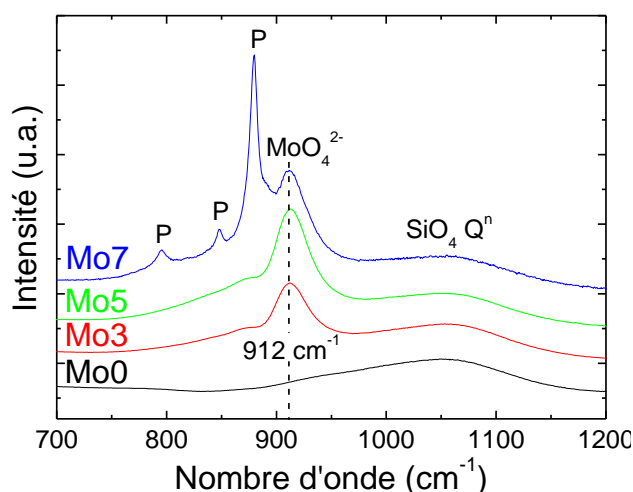
<sup>2</sup> D'après Beall et Pinckney [14], un verre contenant des hétérogénéités (cristaux ou sphérules de phase séparée) restera transparent si les hétérogénéités sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde dans le domaine du visible et si le verre et les hétérogénéités possèdent des indices de réfractions très proches.

**Remarques :** toutes les caractérisations présentées dans ce paragraphe ont également été réalisées sur les échantillons de verres trempés de la série « LaMox ». Des résultats identiques ont été obtenus et ne seront donc pas été présentés ici.

Notons par ailleurs qu'il est possible d'éviter les phénomènes de séparation de phase et de cristallisation observés dans les verres Mo7 et LaMo7 en refroidissant plus rapidement le liquide surfondu, à l'aide d'un marteau-pilon<sup>3</sup>. Ainsi, pour étudier les évolutions de la structure du verre par spectroscopie RMN (voir plus bas § 1.1.3., 1.1.4., 1.1.5. et 1.1.6.), c'est l'échantillon LaMo7 trempé au marteau-pilon qui a été utilisé, afin d'avoir un verre bien homogène, sans aucune hétérogénéité microstructurale.

### 1.1.2. Evolution de l'environnement du molybdène

Les verres trempés de la série « Mox » ont été étudiés par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 4.



**Figure 4.** Evolution des spectres Raman des verres trempés de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) dans la région  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité du maximum de la bande située vers  $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [15]. La bande située à  $912\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre. La bande très large située autour de  $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  (unités  $\text{Q}^n$ ) dans le verre. La droite en pointillé constitue un guide pour les yeux. P : bandes Raman associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$  (voir spectre Raman de la céramique powellite dans le chapitre 2).

La région des basses fréquences ( $< 700\text{ cm}^{-1}$ ) et la région des hautes fréquences ( $> 1200\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas présentées ici car elles sont très peu intenses pour les verres qui contiennent du molybdène (verres Mo3, Mo5 et Mo7). Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent (chapitre 4), cela s'explique par la présence des bandes intenses associées aux

<sup>3</sup> Le verre est coulé sur plaque puis écrasé à l'aide d'un pilon en cuivre ce qui permet de réaliser une trempe rapide à une vitesse de l'ordre de  $10^4\text{C/min}$  [3]. Cette technique permet donc de figer l'état de la fonte à haute température et d'éviter la démixtion. Notons toutefois que pour le verre Mo7, nous n'avons pas réussi à obtenir un verre parfaitement homogène (le pic de diffraction de la powellite (Figure 3) a fortement diminué mais reste toujours visible), car nous n'avons pas « écrasé » le verre suffisamment rapidement après la coulée. Cet échantillon ne sera donc pas présenté dans la suite de ce chapitre. En revanche, le verre LaMo7 coulé sur plaque et écrasé à l'aide du pilon est totalement homogène, sans cristallisation d'après la DRX.

entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre ou dans la phase powellite. Nous ne parlerons donc pas de ces régions dans la suite de ce chapitre. Nous ne discuterons pas non plus de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4$   $Q^n$  qui, pour les mêmes raisons, n'est pas intense non plus. En revanche, l'évolution de l'environnement du silicium dans le verre sera étudiée plus en détails par RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  dans le paragraphe suivant.

Dans cette étude, les spectres Raman ont donc uniquement été enregistrés dans le but de suivre l'évolution de l'environnement du molybdène dans le verre. Par conséquent, nous nous intéressons principalement à la bande attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Mo-O au sein des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , généralement située entre  $895$  et  $920 \text{ cm}^{-1}$  selon l'environnement du molybdène dans le verre [1,3,16,17].

D'après la Figure 4, il apparaît que cette bande se situe à la même position ( $912 \text{ cm}^{-1}$ ) dans les trois verres Mo3, Mo5 et Mo7 (dans le verre Mo0, aucune bande de vibration n'apparaît vers  $900 \text{ cm}^{-1}$ ). **L'environnement du molybdène dans le verre ne semble donc pas être influencé par l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$ .** Ces résultats sont en accord avec l'étude de Magnin réalisée sur des verres borosilicatés à teneurs croissantes en oxyde de molybdène [3].

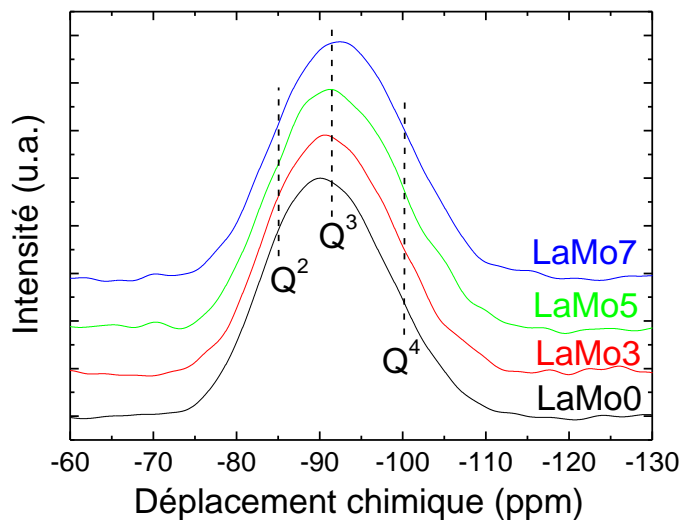
*Remarques* : dans le verre Mo7, les bandes associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la powellite sont observées, ce qui confirme les résultats précédents obtenus par MET (Figure 2d) et DRX (Figure 3). Notons que contrairement aux verres de la série « Ndx » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et étudiés dans le chapitre précédent (chapitre 4), la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  n'est pas détectée par spectroscopie Raman, ce qui laisse à penser qu'elle n'est effectivement pas formée dans le verre Mo7 trempé. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons montré que la spectroscopie Raman est la seule technique utilisée dans ce travail de thèse qui permette de mettre en évidence la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

Une autre remarque intéressante concerne le fait que la position de la bande Raman associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre ne varie pas pour l'ensemble de la série « Mox ». Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'environnement du molybdène dans le verre dépend fortement des cations compensateurs de charge ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) présents autour des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  (la position de la bande Raman associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre se déplace vers les hautes fréquences lorsque la force de champ de l'ion compensateur de charge augmente). Cela signifie donc que pour les verres de la série « Mox », les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont toujours dans le même environnement cationique, ce qui est attendu étant donné que les rapports molaires des autres oxydes, et en particulier  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , sont maintenus constants.

Pour finir, notons que toutes ces observations sont également valables pour les verres de la série « LaMox » (la bande Raman associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les verres de cette série n'évolue pas avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$  et se situe à une fréquence de  $912 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 1.1.3. Impact de $\text{MoO}_3$ sur l'environnement du silicium

Afin de suivre l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{MoO}_3$  sur l'environnement du silicium dans le verre, les différents verres trempés de la série « LaMox » ont été étudiés par RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ . Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 5. De la même façon que dans le chapitre précédent (étude de la série « Lax », § 2.2.1. du chapitre 4), un signal centré autour de -90 ppm est obtenu, dont la largeur peut être expliquée par la diversité des seconds voisins possibles présents dans nos verres. L'extraction des proportions des différentes entités  $Q^n$  reste donc, là encore, très délicate et l'interprétation de ces spectres sera par conséquent uniquement qualitative.



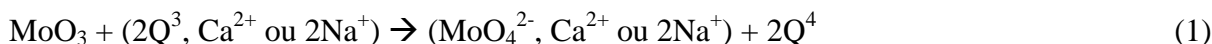
**Figure 5.** Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  normalisés en intensité des verres de la série « LaMox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ). Les traits verticaux en pointillé indiquent les déplacements chimiques approximatifs auxquels sont attendues les différentes unités  $\text{SiO}_4 Q^n$  ( $Q^4$  vers -100 ppm,  $Q^3$  vers -92 ppm,  $Q^2$  vers -85 ppm [18]). Rappelons que le verre LaMo7 a été obtenu par trempe à l'aide d'un marteau-pilon.

Il apparaît que le signal se décale vers les valeurs de déplacement chimique plus négatives lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente, ce qui signifie que l'environnement du silicium est modifié par l'ajout de  $\text{MoO}_3$  à la composition du verre. En particulier, le déplacement vers les valeurs les plus négatives de déplacement chimique indique une augmentation de la connectivité des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans le réseau vitreux (augmentation de la proportion d'unité  $\text{SiO}_4 Q^4$ ).

Ceci peut s'expliquer par le fait que **le molybdène agit indirectement comme un agent réticulant et génère une repolymérisation du réseau vitreux**. En effet, dans le verre, les cations  $\text{Mo}^{6+}$  sont présents sous forme d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  non reliées au réseau silicaté et dont l'excès de charge négative est compensé par les cations alcalins et alcalino-terreux. Chaque cation  $\text{Mo}^{6+}$  introduit à la composition du verre (sous forme d'oxyde  $\text{MoO}_3$ ) a besoin d'un atome d'oxygène supplémentaire à ceux apportés par  $\text{MoO}_3$  pour satisfaire son environnement. Cet atome d'oxygène doit donc être fourni par les oxydes constitutifs de la fonte. Ainsi, l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène entraîne très probablement des réactions entre  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}, 2\text{Na}^+$ ) et entre  $\text{MoO}_3$  et  $\text{CaO}$  ( $\text{MoO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ ). Les oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  seront donc moins disponibles

pour jouer le rôle de modificateurs de réseau, et cela aura des conséquences sur le réseau silicaté qui sera de plus en plus polymérisé à mesure que la concentration en MoO<sub>3</sub> augmente.

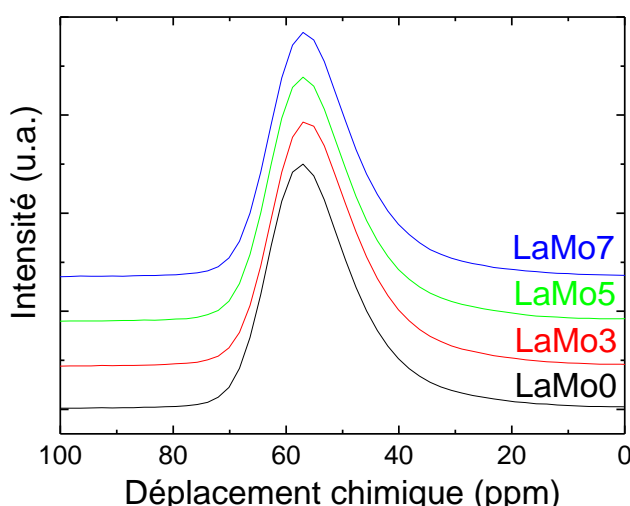
En étudiant l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> dans des verres borosilicatés très simples, Caurant *et al.* [1,2] et Magnin [3] ont pu réaliser des déconvolutions de leurs spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si. Ils ont ainsi montré que l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre induit principalement une diminution des entités Q<sup>3</sup> au profit des entités Q<sup>4</sup>. En particulier, Caurant *et al.* [1,2] ont proposé le schéma réactionnel suivant entre le molybdène et les entités Q<sup>3</sup> :



Ces résultats ont récemment été confirmés par l'étude d'Angeli *et al.* [19] qui ont comparé les spectres RMN <sup>17</sup>O de deux verres de silicate de sodium contenant ou non du molybdène dans leur composition. En effet, ces auteurs ont montré que la quantité de NBOs diminuait lorsque le molybdène était ajouté à la composition du verre, ce qui va bien dans le sens de la diminution des entités Q<sup>3</sup> et Q<sup>2</sup> au profit des entités Q<sup>4</sup> observée par Caurant *et al.* [1,2] et Magnin [3]. Nos résultats sont donc en bon accord avec ces différentes études et confirment le fait que **le molybdène est un agent réticulant pour le réseau silicaté.**

#### 1.1.4. Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement de l'aluminium

De la même façon que pour le silicium, l'évolution de l'environnement de l'aluminium dans le verre a été étudiée par RMN MAS <sup>27</sup>Al pour les différents verres trempés de la série « LaMox ». Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 6.

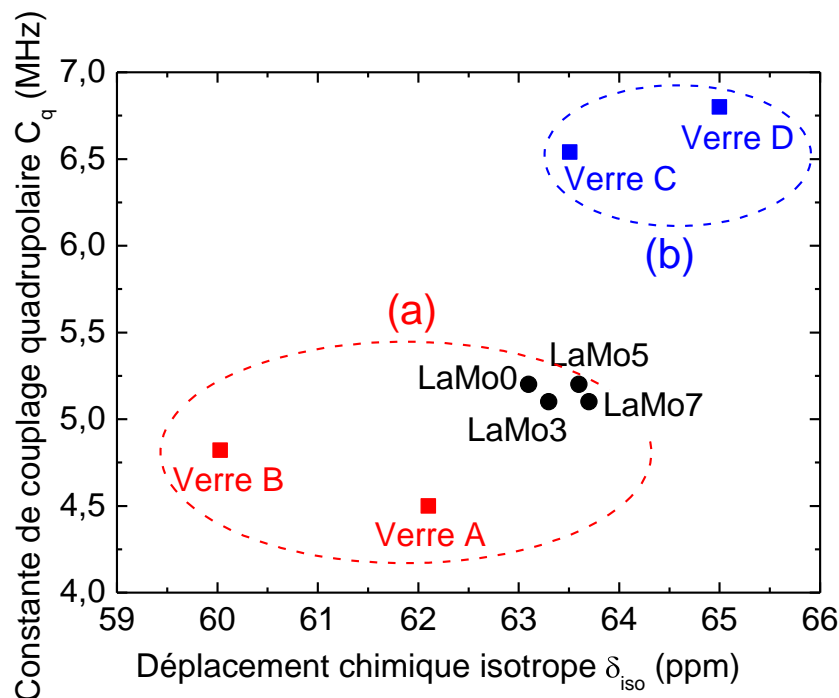


**Figure 6.** Spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al normalisés en intensité des verres de la série « LaMox » (x : % massique en MoO<sub>3</sub>). Le verre LaMo7 a été obtenu par trempe à l'aide d'un marteau-pilon.

Ils présentent tous un signal avec un maximum situé vers 57 ppm, qui n'évolue pas de façon significative avec l'augmentation de la concentration en MoO<sub>3</sub>. Cela signifie donc que **quelle**

que soit la teneur en oxyde de molybdène dans le verre, les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont uniquement présents en coordinence 4 (cf. chapitre précédent) [20].

Le traitement des spectres MAS [21,22] a permis d'extraire les différents paramètres RMN de l'aluminium dans les verres de la série « LaMox ». La Figure 7 présente l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  pour les verres de la série « LaMox » ainsi que pour des verres de référence pour lesquels les entités  $\text{AlO}_4$  sont totalement (ou presque totalement) compensées par des ions  $\text{Na}^+$  (groupe (a) Figure 7) ou par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (groupe (b) Figure 7).



**Figure 7.** Evolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  des noyaux  $^{27}\text{Al}$  pour les verres de la série « LaMox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) et pour des verres de référence appelés A, B, C et D. Pour les verres de la série « LaMox », les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  ont été extraites à partir des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Pour les verres A, B, C et D, les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  sont issues de la littérature [23,24]. Les compositions nominales des verres A à D sont les suivantes (% molaire) :  $61,81\text{SiO}_2 - 3,05\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,94\text{B}_2\text{O}_3 - 20,74\text{Na}_2\text{O} - 1,90\text{ZrO}_2 - 3,56\text{La}_2\text{O}_3$  (verre A) ;  $76,92\text{SiO}_2 - 11,54\text{Al}_2\text{O}_3 - 11,54\text{Na}_2\text{O}$  (verre B) ;  $58,47\text{SiO}_2 - 8,89\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,00\text{B}_2\text{O}_3 - 26,62\text{CaO}$  (verre C) ;  $61,81\text{SiO}_2 - 3,05\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,94\text{B}_2\text{O}_3 - 20,74\text{CaO} - 1,90\text{ZrO}_2 - 3,56\text{La}_2\text{O}_3$  (verre D). Les zones entourées en pointillé correspondent aux verres pour lesquels les entités  $\text{AlO}_4$  sont totalement (ou presque totalement) compensées par des ions  $\text{Na}^+$  (a) ou par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (b).

Il apparaît que les quatre verres de la série « LaMox » ont des valeurs de constante de couplage quadrupolaire et de déplacement chimique isotrope très similaires. Cela signifie donc que l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans le verre induit peu de distorsions des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et ne modifie que très faiblement la valeur de l'angle Si-O-Al<sup>4</sup>. De plus, la comparaison des valeurs de  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  des verres de la série « LaMox » avec celles des verres de référence indique clairement que **la charge négative des unités  $\text{AlO}_4$  présentes dans nos**

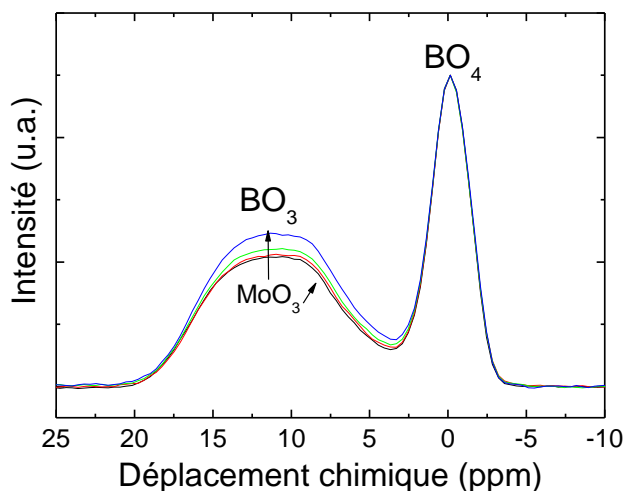
<sup>4</sup> Voir le chapitre précédent (chapitre 4) pour plus de détails sur les relations entre la constante de couplage quadrupolaire et la distorsion des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  ou la force de champ des cations compensateurs de charge et entre le déplacement chimique isotrope et l'angle Si-O-Al.

verres est toujours compensée par les mêmes ions modificateurs, à savoir les ions  $\text{Na}^+$ , et ce quelle que soit la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans le verre.

Cette étude met donc en évidence le fait que l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène (tout du moins jusqu'à 3,68 % molaires) n'influence pas l'environnement de l'aluminium dans le verre, qui est toujours présent sous forme d'unités tétraédriques  $\text{AlO}_4$  dont la charge négative est préférentiellement compensée par les ions  $\text{Na}^+$ .

#### 1.1.5. Impact de $\text{MoO}_3$ sur l'environnement du bore

L'évolution de la spéciation du bore a été étudiée par RMN MAS  $^{11}\text{B}$  en fonction des variations de la concentration en oxyde de molybdène dans les verres de la série « LaMox ». Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 8. Ils présentent tous deux contributions associées aux unités tétraédriques  $\text{BO}_4$  (résonance symétrique centrée vers 0 ppm) et aux unités trigonales  $\text{BO}_3$  (résonance asymétrique située autour de 10 ppm).

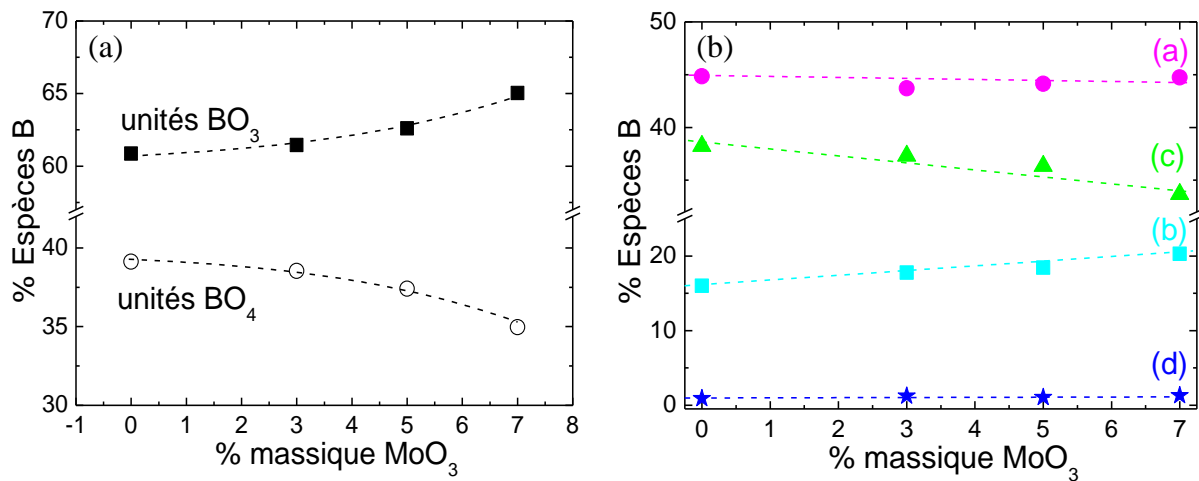


**Figure 8.** Spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  normalisés (sur la même amplitude de la résonance de  $\text{BO}_4$ ) des verres de la série « LaMox » ( $x$  : % massique en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Le verre LaMo7 a été obtenu par trempe à l'aide d'un marteau-pilon.

Une légère variation des proportions relatives de ces deux espèces de bore est mise en évidence lorsque la concentration en  $\text{MoO}_3$  augmente. En effet, il apparaît que **le rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  augmente avec la teneur en oxyde de molybdène dans le verre** (Figure 8), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Caurant *et al.* sur des compositions de verres borosilicatés à quatre oxydes [1,2].

Afin d'extraire les proportions relatives des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ , les différents spectres ont été déconvolués [21,22] en utilisant les mêmes paramètres que ceux présentés dans le chapitre précédent pour la déconvolution des spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  des verres de la série « Lax » (voir Tableau 1, chapitre 4). La Figure 9a présente l'évolution des proportions relatives des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  obtenues à l'issue de la déconvolution des spectres RMN, en fonction de la concentration en  $\text{MoO}_3$ .





**Figure 9.** (a) Variation du pourcentage relatif d'unités tétraédriques  $BO_4$  et d'unités trigonales  $BO_3$  en fonction de la concentration en  $MoO_3$  (% massique). (b) Variation du pourcentage relatif d'unités tétraédriques  $BO_4$  et d'unités trigonales  $BO_3$ , en tenant compte des deux composantes des unités  $BO_3$  et des deux composantes des unités  $BO_4$ .  $BO_3$  (ring) (a) ;  $BO_3$  (non-ring) (b) ;  $BO_4$  (3Si, 1B) (c) ;  $BO_4$  (4Si) (d).

Il apparaît ainsi que **la proportion d'unités  $BO_4$  (appelée  $N_4$ ) décroît lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente** ( $N_4 = 39,1\%$  pour le verre LaMo0 et  $N_4 = 35,0\%$  pour LaMo7). Cette évolution peut s'expliquer par une **compétition entre les unités  $BO_4$  et les entités  $MoO_4^{2-}$  pour compenser leur excès de charge négative**. En effet, l'augmentation de la concentration en  $MoO_3$  dans le verre demande une plus grande quantité de compensateurs de charge disponibles pour l'incorporation des tétraèdres  $MoO_4^{2-}$  dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux. Par conséquent, la quantité totale d'ions  $Na^+$  utilisés pour compenser l'excès de charge négative des unités  $BO_4$  (préférentiellement aux ions  $Ca^{2+}$  [22,25,26]) diminue légèrement lorsque la concentration en  $MoO_3$  augmente, impliquant de fait la transformation d'une partie des unités  $BO_4$  en unités  $BO_3$  selon le schéma réactionnel suivant :



Les atomes d'oxygène et les cations  $Na^+$  libérés par cette transformation pourront alors servir à former des entités ( $MoO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ) à partir de  $MoO_3$ . Notons **toutefois que l'évolution observée est très faible**. En effet, si on considère le verre LaMo7 où la quantité d'oxyde de molybdène introduite dans la composition du verre est la plus importante (à savoir 3,68 % molaires en  $MoO_3$ ), il apparaît que la transformation d'une partie des unités  $BO_4$  en unités  $BO_3$  libère 0,28 % molaires de  $Na_2O$  (suivant le schéma réactionnel (2)), ce qui représente seulement 4 %<sup>5</sup> de la quantité de  $Na_2O$  nécessaire pour que tout le molybdène soit incorporé dans le verre sous forme d'entités  $MoO_4^{2-}$ . Les atomes d'oxygène et les cations  $Na^+$  apportés par les transformations  $BO_4 \rightarrow BO_3$  ne suffisent donc pas pour incorporer les 3,68 % molaires de  $MoO_3$ , ce qui signifie que d'autres ions  $Na^+$  et d'autres atomes d'oxygène

<sup>5</sup> Pour que l'environnement du molybdène soit satisfait (entités tétraédriques  $MoO_4^{2-}$  non reliées au réseau silicaté), une mole de  $MoO_3$  requiert une mole de  $Na_2O$  (ou une mole de  $Na_2O + CaO$ ).



doivent être libérés. Ces résultats confirment donc la polymérisation observée plus haut concernant le réseau silicaté, qui libère également des atomes d'oxygène et des ions  $\text{Na}^+$  (suivant le schéma réactionnel (1)).

D'autre part, de la même façon que dans le chapitre précédent (voir § 2.1.3.), en s'intéressant aux deux composantes des unités  $\text{BO}_4$  (danburite  $\text{BO}_4(3\text{Si},1\text{B})$  et reedmergnerite  $\text{BO}_4(4\text{Si})$ )<sup>6</sup>, la Figure 9b révèle que seule la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  de type danburite diminue (c) lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente, tandis que la proportion d'unité  $\text{BO}_4$  de type reedmergnerite n'évolue pas (d) et est quasiment nulle<sup>7</sup>. De même, en comparant l'évolution des proportions relatives des deux composantes des unités  $\text{BO}_3$  (Figure 9b), il apparaît que la proportion d'unités  $\text{BO}_3$  « non-ring » augmente (b) tandis que la proportion d'unités  $\text{BO}_3$  « ring » reste constante (a) pour tous les verres de la série « LaMox ».

Finalement, en comparant ces différentes observations avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent sur l'évolution de la spéciation du bore avec l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de lanthane (Figure 15 du chapitre 4), un point important peut être souligné. Dans les deux études présentées dans ce travail de thèse, il s'avère que **l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de lanthane ou l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène ont la même conséquence générale sur l'évolution de l'environnement du bore dans le verre. En effet, dans les deux cas, une transformation  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  est observée (cette transformation est néanmoins plus marquée dans le cas de l'ajout d'oxyde de lanthane)**. Cependant, les composantes mises en jeu dans cette transformation sont différentes dans les deux cas. Dans le cas de l'ajout d'oxyde de lanthane, la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  de type reedmergnerite diminue au profit des unités  $\text{BO}_3$  « ring », les deux autres composantes n'évoluant pas (voir chapitre 4). Dans le cas de l'ajout d'oxyde de molybdène, l'effet inverse est observé à savoir que la proportion des unités  $\text{BO}_4$  de type reedmergnerite et des unités  $\text{BO}_3$  « ring » n'évolue pas, tandis que la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  de type danburite diminue au profit des unités  $\text{BO}_3$  « non-ring ». L'ajout d'oxyde de molybdène n'a donc pas la même conséquence que l'ajout d'oxyde de lanthane sur la spéciation du bore, mais nous ignorons les raisons qui pourraient expliquer ces différences.

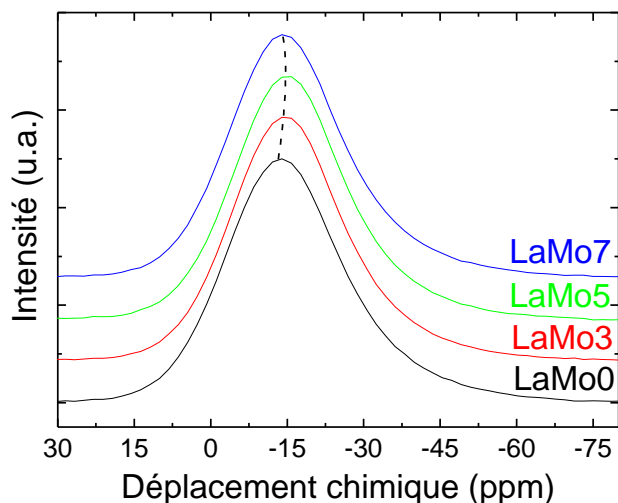
#### 1.1.6. Impact de $\text{MoO}_3$ sur l'environnement du sodium

L'impact de l'ajout de teneurs croissantes en  $\text{MoO}_3$  sur l'évolution de la distribution des ions  $\text{Na}^+$  a également été étudié. Les spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  des verres de la série « LaMox » sont présentés dans la Figure 10. Tous les spectres présentent un signal centré vers -15 ppm, qui n'évolue pas de façon significative à mesure que la concentration en oxyde de molybdène

<sup>6</sup> Les attributions des différentes composantes des unités  $\text{BO}_4$  et  $\text{BO}_3$  sont détaillées dans le chapitre précédent (chapitre 4).

<sup>7</sup> Ces observations sont en accord avec la forme de la contribution des unités  $\text{BO}_4$  sur les spectres RMN. En effet, sur la Figure 8, la contribution des unités  $\text{BO}_4$  ne semble pas évoluer en position ni en largeur, ce qui signifie que le type d'unités  $\text{BO}_4$  reste identique lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente.

augmente. Ceci laisse donc à penser que l'environnement moyen de la majorité des ions  $\text{Na}^+$  au sein du réseau vitreux n'évolue pas pour les différents verres de la série « LaMox ».



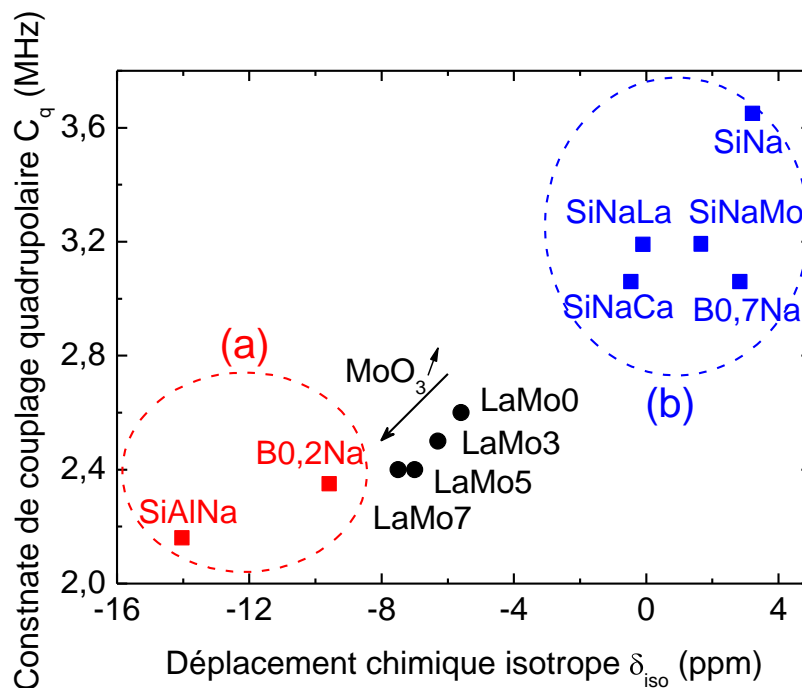
**Figure 10.** Spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  normalisés en intensité des verres de la série « LaMox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ). Le verre LaMo7 a été obtenu par trempe à l'aide d'un marteau-pilon.

Les paramètres RMN ont été extraits de la simulation de ces spectres. La Figure 11 présente l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  pour les verres de la série « LaMox » et pour des verres de référence. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (voir § 2.1.4.), deux environnements sont possibles pour les ions  $\text{Na}^+$ . Le premier environnement (domaine a, Figure 11) regroupe les verres de référence au sein desquels les ions  $\text{Na}^+$  possèdent un rôle de compensateur de charge. Le deuxième environnement (domaine b, Figure 11) correspond quant à lui aux verres de référence au sein desquels les ions  $\text{Na}^+$  ont essentiellement un rôle d'ion modificateur de réseau.

La comparaison des verres étudiés dans ce chapitre avec ces verres de référence indique que les verres de la série « LaMox » possèdent des paramètres RMN intermédiaires par rapport aux paramètres des deux domaines correspondant aux deux types d'environnement des ions  $\text{Na}^+$  (domaines a et b, Figure 11). Cela signifie donc qu'au sein de nos verres, des ions sodium jouent un rôle de modificateur de réseau tandis que d'autres jouent un rôle de compensateur de charge (pour les unités  $\text{BO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ ).

En outre, il apparaît que l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène induit une légère diminution des valeurs de la constante de couplage quadrupolaire et du déplacement chimique isotrope des noyaux  $^{23}\text{Na}$ , ce qui traduit le fait que la distance moyenne Na-O augmente légèrement et que le gradient de champ électrique autour des ions  $\text{Na}^+$  diminue [1,2,23,27,28]. Ceci peut s'expliquer par le fait que les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  présentes dans le verre ont besoin de s'entourer d'ions alcalins et alcalino-terreux pour compenser leur excès de charge négative. En effet, comme nous l'avons vu précédemment avec les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (voir § 1.1.3.), l'ajout d'oxyde de molybdène à la composition du verre entraîne une repolymérisation du réseau vitreux, avec une augmentation de la proportion d'entités  $\text{Q}^4$  au dépend des entités  $\text{Q}^3$  (voir équation 1). Cette transformation va donc libérer

des ions  $\text{Na}^+$  (et également des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ) qui sont initialement modificateurs de réseau et qui vont devenir compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . En comparant les verres de référence SiNa et SiNaMo (Figure 11), il apparaît que l'ajout d'oxyde de molybdène à la composition du verre entraîne une diminution des valeurs de  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  des noyaux  $^{23}\text{Na}$ , ceci étant dû au fait que le gradient de champ électrique induit par les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  est plus faible que celui induit par les NBOs. Ainsi, dans nos verres, le changement de rôle d'une partie des ions  $\text{Na}^+$ , qui passent de modificateurs de réseau à compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  lorsque la concentration en  $\text{MoO}_3$  augmente, va induire une diminution des valeurs moyennes de la constante de couplage quadrupolaire et du déplacement chimique isotrope des noyaux  $^{23}\text{Na}$ , conformément à l'évolution observée entre les verres de référence SiNa et SiNaMo.



**Figure 11.** Evolution de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  en fonction du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  des noyaux  $^{23}\text{Na}$  pour les verres de la série « LaMox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) et pour des verres de référence appelés SiAlNa, B0,2Na, SiNaCa, SiNaLa, B0,7Na, SiNa et SiNaMo. Pour les verres de la série « LaMox », les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  ont été extraites à partir des spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$ . Pour les verres de référence, les valeurs des  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  sont issues de la littérature [2,23]. Les compositions nominales des verres de référence sont les suivantes (% molaire) : 76,92SiO<sub>2</sub> – 11,54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11,54Na<sub>2</sub>O (verre SiAlNa) ; 83,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16,7Na<sub>2</sub>O (verre B0,2Na) ; 71,21SiO<sub>2</sub> – 16,78Na<sub>2</sub>O – 12,01CaO (verre SiNaCa) ; 74,38SiO<sub>2</sub> – 21,29Na<sub>2</sub>O – 0,15Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,18La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verre SiNaLa) ; 58,8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 41,2Na<sub>2</sub>O (verre B0,7Na) ; 80,93SiO<sub>2</sub> – 19,07Na<sub>2</sub>O (verre SiNa) ; 69,34SiO<sub>2</sub> – 28,09Na<sub>2</sub>O – 2,43MoO<sub>3</sub> – 0,15Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verre SiNaMo). Les zones entourées en pointillés correspondent aux verres pour lesquels les ions  $\text{Na}^+$  sont uniquement compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$  (a) ou sont uniquement modificateurs de réseau (c'est-à-dire près des NBOs) (b). Notons que le verre de référence SiNaMo se situe dans le domaine b car une majorité des ions  $\text{Na}^+$  jouent le rôle de modificateur de réseau. Cependant, dans ce verre, une partie des ions  $\text{Na}^+$  compensent la charge des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , ce qui induit une diminution des valeurs de  $C_q$  et  $\delta_{iso}$  par rapport aux valeurs reportées pour le verre de référence SiNa.

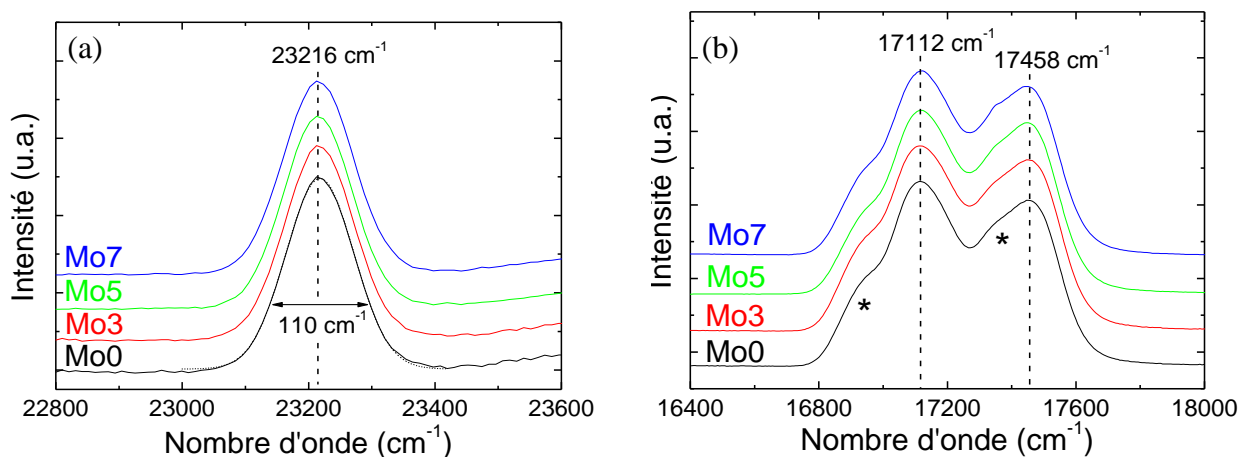
Par ailleurs, il est intéressant de rappeler que l'étude des spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$  (voir § 1.1.5) a mis en évidence le fait qu'une petite proportion des unités  $\text{BO}_4$  se transforme en unités  $\text{BO}_3$  lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente. Les ions  $\text{Na}^+$  qui servent initialement de compensateurs de charge pour ces unités  $\text{BO}_4$  viennent donc

également compenser l'excès de charge négative des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Cependant et comme nous l'avons vu plus haut (§ 1.1.5.), la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  libérée par ces transformations  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  est faible et n'a donc probablement pas d'influence sur les paramètres RMN des ions sodium.

## 1.2. Impact du molybdène sur l'environnement du néodyme dans le verre

Afin de compléter ce travail, l'impact du molybdène sur l'environnement du néodyme dans le verre a été étudié par spectroscopie d'absorption optique. Dans le chapitre précédent (voir § 2.3.1. du chapitre 4), le verre Mo0 de la série « Mox » a été comparé aux verres de la série « Ndx », ce qui nous a permis de montrer que l'environnement du néodyme n'est pas influencé par la présence de molybdène dans le verre.

Dans le présent chapitre, nous présentons l'ensemble des verres de la série « Mox ». Il s'agit donc de savoir si l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre peut influencer l'environnement des cations  $\text{Nd}^{3+}$ . Les Figures 12a et 12b présentent les spectres d'absorption optique (respectivement des transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ ) des verres trempés de la série « Mox ».



**Figure 12.** Spectres d'absorption optique normalisés des cations  $\text{Nd}^{3+}$  enregistrés à 10 K dans les verres trempés de la série « Mox » ( $x$ : % massique en  $\text{MoO}_3$ ). (a) Transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ . Un exemple de déconvolution de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  avec une composante gaussienne attribuée à la distribution de sites du néodyme dans le verre est présenté en pointillé pour le verre Mo0. (b) Transition hypersensible  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ . \* indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible des ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre.

En ce qui concerne la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  (Figure 12a), tous les spectres des verres de la série « Mox » ont une allure similaire et aucune évolution n'est observée avec l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre. En effet, ils présentent tous une unique bande située à  $23216 \text{ cm}^{-1}$  qui reflète la distribution de sites occupés par les cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre. Cette bande peut être simulée pour chacun des spectres par une unique gaussienne de largeur à mi-hauteur  $110 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'y a donc pas d'évolution de la position de la bande, ni de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la concentration en oxyde de

molybdène dans le verre. Cela signifie que **la covalence de la liaison Nd-O reste constante quelle que soit la teneur en MoO<sub>3</sub> et que la distribution de sites des ions Nd<sup>3+</sup> ne varie pas dans les différents verres de la série.**

De la même façon, les spectres d'absorption optique de la transition hypersensible  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  (Figure 12b) sont identiques pour l'ensemble des verres trempés de la série « Mox », ce qui confirme le fait que **l'environnement moyen des cations Nd<sup>3+</sup> reste constant, indépendamment de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre. Ainsi, la présence d'une concentration pouvant aller jusqu'à 3,68 % molaires en MoO<sub>3</sub> n'a pas d'effet sur l'environnement des ions Nd<sup>3+</sup> dans le verre**, ceux-ci réussissant toujours à trouver le même type d'environnement dans la structure du verre (à savoir une sphère de coordinence à 6-8 atomes d'oxygène non-pontants, cf. § 2.3.1. du chapitre précédent). Ce résultat est intéressant car nous avons vu dans le chapitre précédent (§ 2.1.5) que pour une concentration de 3,59 % molaires en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verre Nd16 ou La16), il y a tout juste assez d'ions Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> disponibles pour compenser la charge des ions TR<sup>3+</sup>. Dans le verre Mo7 par exemple, la concentration en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 3,46 % molaires (voir chapitre 2). La quantité d'ions Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> disponibles pour la compensation de charge des ions Nd<sup>3+</sup> est donc également limitée, et ce d'autant plus que la concentration en MoO<sub>3</sub> est de 3,68 % molaires alors qu'elle n'est que de 1,55 % molaires dans le verre Nd16. Pourtant, la distribution de sites des ions Nd<sup>3+</sup> reste, d'après sa signature spectroscopique, toujours la même, que la teneur en Na<sub>2</sub>O et CaO soit « surabondante » (verres Nd2 à Nd14) ou « limitée » (verres Nd16 et série « Mox ») relativement à la teneur en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cela suggère qu'une fraction des ions Nd<sup>3+</sup> pourrait être clusterisée dans ces verres, *ie* pourrait partager des oxygènes non-pontants, et ce même dans des compositions où le ratio [CaO + Na<sub>2</sub>O]/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est important.

### ***1.3. Conclusion sur les modifications structurales induites par l'ajout de teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> dans le verre***

L'impact de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur la structure du réseau vitreux a été étudié par spectroscopie Raman et RMN (<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na). L'évolution de l'environnement des terres rares (cations Nd<sup>3+</sup>) a également été suivie par spectroscopie d'absorption optique. Différents points ont ainsi été mis en évidence :

- **L'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre ne modifie pas l'environnement du molybdène** (spectre Raman, Figure 4), qui est toujours présent sous forme d'entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> non reliées au réseau silicaté et localisées dans les régions dépolymérisées du verre, riches en ions alcalins et alcalino-terreux. Ces résultats sont en accord les études de Caurant *et al.* [2] et Magnin [3] sur l'évolution de l'environnement du molybdène dans des verres borosilicatés à teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub>.

- **L'environnement des terres rares n'évolue pas avec l'augmentation de la teneur en MoO<sub>3</sub> dans le verre**<sup>8</sup> (Figure 12). Les terres rares arrivent donc toujours à satisfaire leur environnement en se localisant dans les régions dépolymérisées du réseau silicaté et en s'entourant, d'après la littérature [1,23,28-32], de 6 à 8 atomes d'oxygène non-pontants.
- **L'environnement de l'aluminium n'est pas modifié par l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène.** Il est toujours présent sous forme d'unités tétraédriques AlO<sub>4</sub> (Figure 6) dont l'excès de charge négative est préférentiellement compensé par les ions Na<sup>+</sup> (Figure 7).
- En revanche, **l'introduction de teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> dans le verre induit une modification significative de l'environnement du silicium, avec un verre d'autant plus polymérisé que la concentration en MoO<sub>3</sub> est élevée** (Figure 5), en accord avec d'autres travaux reportés dans la littérature [1-3]. **Le molybdène agit donc comme un agent réticulant pour le réseau silicaté et diminue la proportion de NBOs**, afin de libérer des atomes d'oxygène et des cations Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> qui vont permettre son incorporation dans le réseau sous la forme d'entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
- En ce qui concerne l'environnement du bore, **l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre induit une légère augmentation du rapport BO<sub>3</sub>/BO<sub>4</sub>** (Figures 8 et 9a), qui contribue à favoriser l'accueil dans la structure du verre des entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Par ailleurs, la simulation des spectres avec quatre types d'environnement a mis en évidence le fait que ces transformations BO<sub>4</sub> → BO<sub>3</sub> vont dans le sens d'une diminution du nombre d'unités BO<sub>4</sub> de type danburite (tandis que les unités BO<sub>4</sub> de type reedmergnerite restent stables) et d'une augmentation du nombre d'unités BO<sub>3</sub> « non-ring » (tandis que les unités BO<sub>3</sub> « ring » restent stables) (Figure 9b). Notons cependant que ces évolutions préférentielles de certaines composantes sont difficiles à expliquer.
- Enfin, il est apparu que **l'ajout de teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> dans le verre induit un changement d'environnement d'une partie des ions Na<sup>+</sup> initialement au voisinage des NBOs dans les régions dépolymérisées du réseau – ou compensateurs de charge des unités BO<sub>4</sub> – afin de compenser la charge des entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les régions dépolymérisées** (Figure 11).

Toutefois, il est important de noter que les évolutions observées dans le cadre de cette étude sont relativement faibles, en particulier pour l'évolution de la spéciation du bore et pour l'évolution de l'environnement des ions Na<sup>+</sup>. Ainsi, l'ensemble des résultats présentés dans cette partie montre que **globalement, l'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène ne modifie que très légèrement la structure du réseau vitreux.**

---

<sup>8</sup> Ce résultat confirme le fait que les ions TR<sup>3+</sup> ne sont pas préférentiellement connectés aux entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (cf. discussion § 3., chapitre 4).

## 2. Effet du molybdène sur la cristallisation de l'apatite

Après avoir étudié l'impact de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur l'évolution de la structure du réseau vitreux, nous nous sommes intéressés à l'effet du molybdène sur la cristallisation des verres de la série « Mox »<sup>9</sup>, après refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante ou après traitement thermique de nucléation (2 h à T<sub>g</sub> + 20°C) et de croissance (30 h à 750°C). En effet, ces verres contenant une grande quantité de terres rares (environ 16 % massiques, cf. Tableau 3, chapitre 2) sont fortement susceptibles de cristalliser sous forme d'apatite de composition Ca<sub>2</sub>TR<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Il s'agit donc d'étudier l'effet de l'oxyde de molybdène sur la cristallisation de cette phase. De plus, l'ajout de teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> risque de favoriser la tendance à la séparation de phase et la cristallisation des molybdates (CaMoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). La compétition entre la cristallisation de l'apatite et des molybdates sera donc également étudiée et présentée dans cette partie.

### 2.1. Evolution de la cristallisation dans les verres refroidis lentement à 1°C/min

La tendance à la séparation de phase et/ou à la cristallisation des verres de la série « Mox » a été étudiée pour les échantillons refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

L'observation visuelle de ces échantillons (Figure 13) met en évidence un effet important de la teneur en oxyde de molybdène sur la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates et de l'apatite. En effet, dans le verre Mo0, où seule l'apatite peut cristalliser (absence de molybdène dans la composition), des cristaux sont observés, qui se présentent sous forme de gerbes de filaments se dirigeant du bas vers le haut de l'échantillon c'est-à-dire de l'interface verre/creuset vers l'interface verre/air<sup>10</sup>. Notons cependant que l'échantillon reste relativement transparent entre ces cristaux ce qui laisse à penser que la quantité de cristaux formés n'est pas très importante.

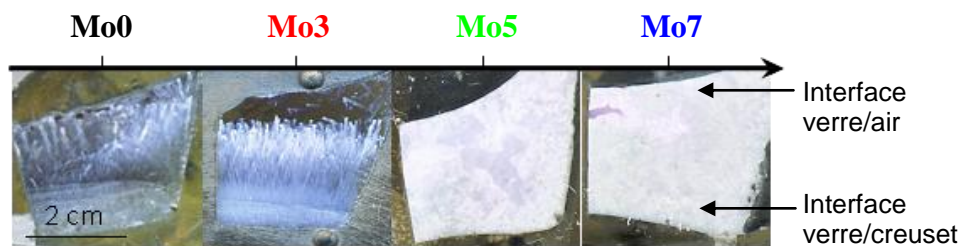
Lorsque l'oxyde de molybdène est ajouté à la composition du verre (verre Mo3<sup>11</sup>), l'apparence visuelle de l'échantillon reste assez proche de celle du verre Mo0. Il semble donc difficile d'évaluer, uniquement à partir de ces observations, si la quantité de cristaux a diminué ou augmenté avec l'ajout d'oxyde de molybdène à la composition du verre.

---

<sup>9</sup> Le comportement en cristallisation des verres de la série « LaMox » a également été étudié. Cependant et étant donné que les résultats obtenus pour les deux séries de verres « Mox » et « LaMox » sont très similaires (bien que la phase Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cristallise plus difficilement que la phase Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), nous présentons uniquement dans cette partie les résultats concernant la série « Mox ».

<sup>10</sup> Notons que cet échantillon Mo0 est également l'échantillon Nd (voir sa composition dans le chapitre 2), qui a été étudié en détails dans le chapitre 3 (notamment au niveau de la microstructure des cristaux d'apatite qui se sont formés au cours du refroidissement lent).

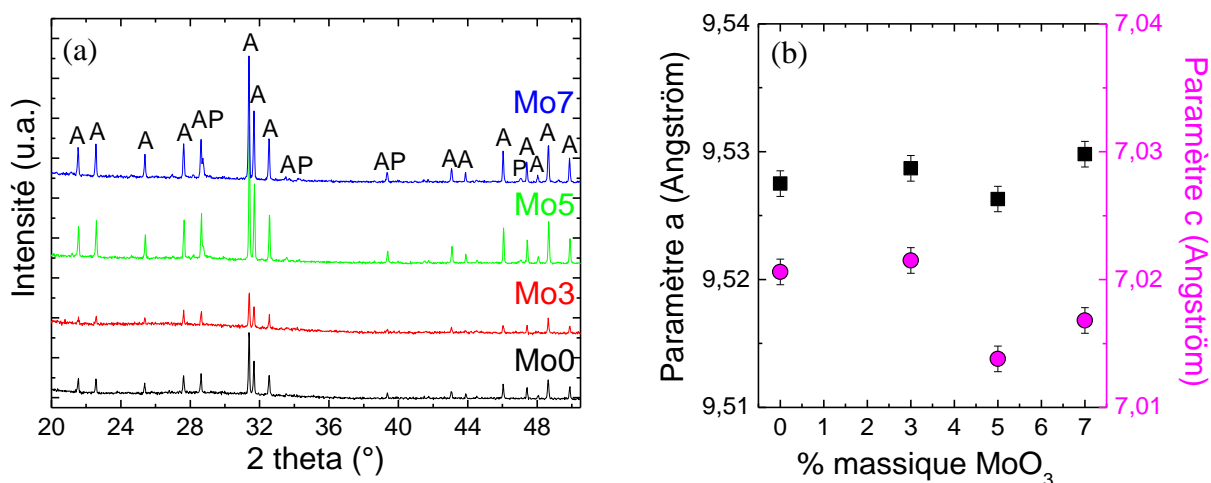
<sup>11</sup> L'échantillon Mo3 est également l'échantillon Nd16, qui a été étudié plus en détails dans le chapitre précédent (notamment au niveau de la microstructure des cristaux d'apatite qui se sont formés au cours du refroidissement lent).



**Figure 13.** Photos des échantillons de verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante.

En revanche, à partir de 5 % massiques en  $\text{MoO}_3$  (verres Mo5 et Mo7), les échantillons deviennent totalement opaques, ce qui semble dénoter d'une très forte cristallisation (et éventuellement d'une séparation de phase), beaucoup plus significative que dans les échantillons Mo0 et Mo3. Ainsi, l'ajout d'oxyde de molybdène (pour des concentrations supérieures à 3 % massiques) à la composition du verre semble exacerber les phénomènes de séparation de phase et de cristallisation mis en jeu lors du refroidissement de la fonte, ce qui n'est pas surprenant, étant donné la faible solubilité du molybdène dans les verres silicatés.

Afin de confirmer ces observations et d'avoir plus d'informations sur la nature et la structure des phases formées, de la DRX a été réalisée sur ces échantillons de verres refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les diagrammes de rayons X obtenus sont présentés dans la Figure 14a et mettent en évidence la cristallisation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dans tous les échantillons de verres de la série « Mox ». D'après la Figure 14b, les paramètres de mailles de cette phase n'évoluent pas de façon significative avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$ . Cela signifie donc que **la composition de la phase apatite formée est très similaire dans les quatre échantillons de verres de la série « Mox »** et que le rapport Ca/Nd doit peu varier.



**Figure 14.** (a) Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; P : powellite  $\text{CaMoO}_4$ . (b) Paramètres de maille de la phase apatite dans les échantillons de verres de la série « Mox » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement de profil par contrainte de maille. Le paramètre  $a = b$  est représenté par les carrés tandis que le paramètre  $c$  est représenté par les ronds.



Cependant, dans l'échantillon Mo3 (Figure 14a), l'intensité des pics de diffraction est plus faible que dans le verre Mo0, ce qui laisse à penser que la quantité de cristaux d'apatite formés est moins importante. Ce résultat est assez cohérent avec l'étude présentée dans le chapitre précédent, qui montre que l'ajout d'oxyde de terre rare (jusqu'à 12 % massiques) améliore la solubilité du molybdène dans le verre (voir § 1.2. chapitre 4). Dans le présent chapitre, c'est l'effet réciproque qui est observé (pour des concentrations en oxyde de molybdène inférieures à 3 % massiques), à savoir que l'oxyde de molybdène semble améliorer la solubilité du néodyme dans le verre et réduire la tendance à la cristallisation de la phase apatite.

En revanche, à partir de 5 % massiques en MoO<sub>3</sub>, l'intensité des pics de diffraction de l'apatite augmente fortement par rapport au verre Mo0, ce qui signifie que la cristallisation de cette phase est exacerbée dans les échantillons Mo5 et Mo7. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les observations visuelles des échantillons (Figure 13). De plus, il apparaît que la phase powellite CaMoO<sub>4</sub> est également détectée par DRX dans ces deux échantillons de verres Mo5 et Mo7<sup>12</sup> (Figure 14a). Il semble donc que la présence de la powellite a pour conséquence d'exacerber la cristallisation de l'apatite dans ces deux échantillons.

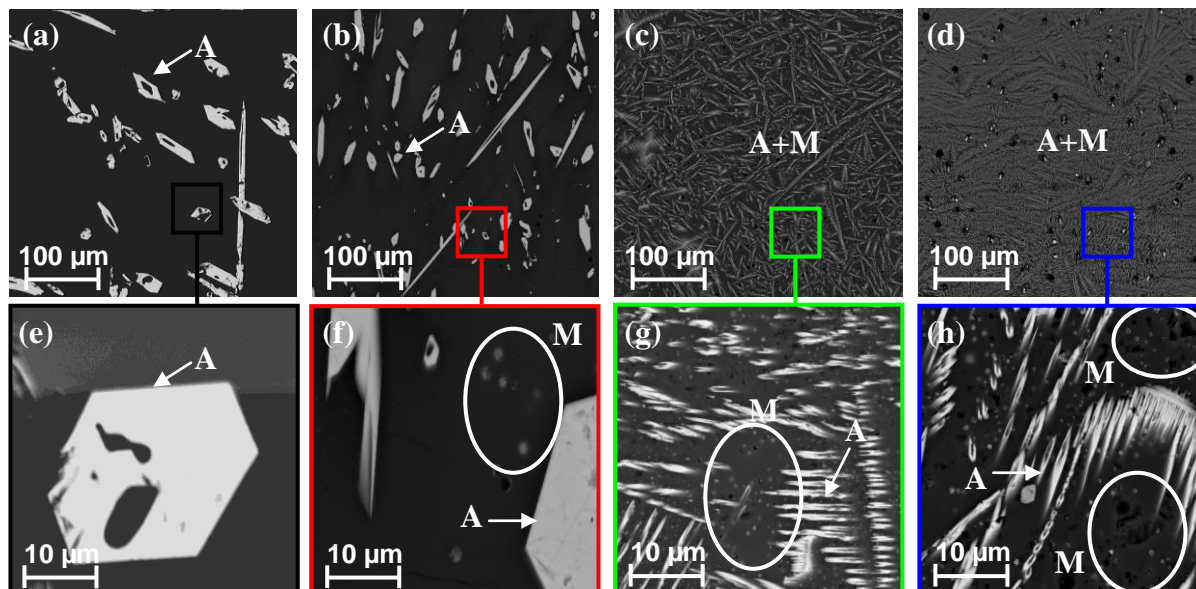
Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure 15) apportent des informations supplémentaires. Les cristaux d'apatite sont clairement identifiés pour tous les échantillons de verres de la série « Mox », grâce à leur morphologie caractéristique (voir chapitres 1, 3 et 4). Cependant, des différences notables apparaissent entre les échantillons Mo0 et Mo3 d'un côté et les échantillons Mo5 et Mo7 de l'autre (Figures 15a-d). En effet, à partir de 5 % massiques en MoO<sub>3</sub>, la taille des cristaux d'apatite diminue fortement tandis que leur nombre par unité de volume augmente<sup>13</sup>. **Cela tend donc à indiquer que la vitesse de nucléation de l'apatite augmente lorsque la concentration en MoO<sub>3</sub> augmente.** De plus, la quantité de cristaux d'apatite formés dans les échantillons Mo5 et Mo7 est nettement plus importante que dans les échantillons Mo0 et Mo3, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX (Figure 14a).

Par ailleurs, de nombreuses sphérules, riches en molybdène, calcium et sodium (d'après les analyses EDX), sont observées dans les échantillons Mo5 et Mo7 et leur taille est d'autant plus grande que la concentration en oxyde de molybdène est élevée. Ainsi, elle peut atteindre jusqu'à 10 µm de diamètre dans l'échantillon Mo7 (Figure 15d). La présence de ces sphérules indique qu'un phénomène de séparation de phase liquide-liquide s'est produit lors du refroidissement de la fonte, probablement car la concentration en oxyde de molybdène introduite dans le verre est supérieure à sa limite de solubilité. C'est donc à l'intérieur de ces

<sup>12</sup> Notons cependant que cette phase n'est pas facile à détecter par DRX lorsque l'apatite cristallise car la grande majorité des pics de diffraction de la powellite CaMoO<sub>4</sub> se chevauche avec des pics de diffraction de l'apatite (comme notamment son pic le plus intense situé à  $2\theta = 28,8^\circ$ ). Un des seuls pics de diffraction bien isolé de la powellite se situe à  $2\theta = 47,1^\circ$  mais son intensité relative est assez faible. Pour cette raison, l'affinement des paramètres de maille de la powellite n'a pas pu être réalisé.

<sup>13</sup> La microstructure des cristaux est également différente entre les échantillons Mo0 et Mo3 d'une part, et les échantillons Mo5 et Mo7 d'autre part. En effet, dans ces deux derniers, la croissance de type sphérolitique n'est plus observée, contrairement aux échantillons Mo0 et Mo3 (soit Nd et Nd16, voir chapitres 3 et 4).

sphérules que la powellite, détectée par DRX (Figure 14a), a été formée dans les échantillons Mo5 et Mo7. Notons par ailleurs que la plupart de ces sphérules sont vides (trous noirs sur la Figure 15d), ce qui laisse à penser que les cristaux de  $\text{CaMoO}_4$  se sont déchaussés lors du polissage et/ou que la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  a été formée lors du refroidissement de la fonte<sup>14</sup>.



**Figure 15.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante (les échantillons ont été découpés perpendiculairement à l'axe vertical). (a) Mo0 ; (b) Mo3 ; (c) Mo5 ; (d) Mo7 ; (e) Mo0 observé à un plus fort grandissement ; (f) Mo3 observé à un plus fort grandissement ; (g) Mo5 observé à un plus fort grandissement ; (h) Mo7 observé à un plus fort grandissement. A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M (zones entourées en blanc) : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX).

Par ailleurs, en observant les différents échantillons contenant de l'oxyde de molybdène (Mo3, Mo5 et Mo7) à plus fort grandissement (Figures 15f-h), il est possible de mettre en évidence des sphérules beaucoup plus petites ( $< 1\mu\text{m}$ ) et qui sont également riches en molybdène, calcium et sodium (d'après les analyses EDX). Ces sphérules, qui n'apparaissent logiquement pas dans le verre Mo0 dépourvu de molybdène (Figure 15e) sont situées à proximité des cristaux d'apatite. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cela peut s'expliquer par le fait que dans les zones cristallisées en apatite, la composition du verre résiduel est fortement appauvrie en oxyde de néodyme. Par conséquent, le molybdène est moins bien solubilisé dans le verre (voir chapitre 4) et les phases molybdates se séparent et cristallisent à nouveau. Ces petites sphérules sont donc d'autant plus nombreuses que la quantité de cristaux d'apatite est importante (et que le verre est appauvri en oxyde de néodyme). Par conséquent, il y en a beaucoup plus dans les échantillons Mo5 et Mo7 que dans l'échantillon Mo3.

<sup>14</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (chapitre 4), la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est une phase hydrosoluble. Or, pour réaliser les observations en microscopie électronique à balayage, les échantillons ont été découpés et polis à l'eau. Une grande partie des cristaux de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (dont la formation dans les échantillons de verres Mo5 et Mo7 refroidis lentement à été confirmée par spectroscopie Raman, voir plus bas la Figure 13) ont donc probablement été dissout lors de l'étape de polissage, ce qui explique la présence des sphérules « vidées ».

Ainsi, d'après l'ensemble de ces observations, plusieurs points importants peuvent être soulignés :

- **L'augmentation de la concentration en oxyde de molybdène dans le verre exacerbe fortement la cristallisation de la phase apatite au-delà de 3 % massiques en  $\text{MoO}_3$ . Le molybdène semble donc jouer ici un rôle d'agent nucléant, en accélérant la vitesse de nucléation de l'apatite (ce rôle sera confirmé plus loin par les traitements thermiques de nucléation et de croissance).**
- L'ajout de teneurs croissantes en  $\text{MoO}_3$  dans le verre favorise la séparation de phase liquide-liquide des molybdates ainsi que la cristallisation de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  (et également de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ).
- **Plus la quantité de sphérules de phase séparée (et de cristaux de molybdates à l'intérieur de ces sphérules) est importante, plus la cristallisation de l'apatite est importante et vice-versa.**

## 2.2. Apport de la spectroscopie Raman

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la spectroscopie Raman présente un intérêt majeur concernant l'étude du comportement en cristallisation des verres, car c'est la seule technique utilisée dans ce travail de thèse qui nous permette de mettre en évidence la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dans nos échantillons. Ainsi, afin de compléter l'étude de la cristallisation des échantillons de verres de la série « Mox » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , des spectres Raman ont été enregistrés et sont présentés dans la Figure 16. Les bandes de vibration associée à la cristallisation de la phase apatite<sup>15</sup> (voir chapitre 2) sont observées dans tous les échantillons de verres de la série « Mox », ce qui est en accord avec les résultats précédents obtenus par DRX (Figure 14a) et MEB (Figure 15).

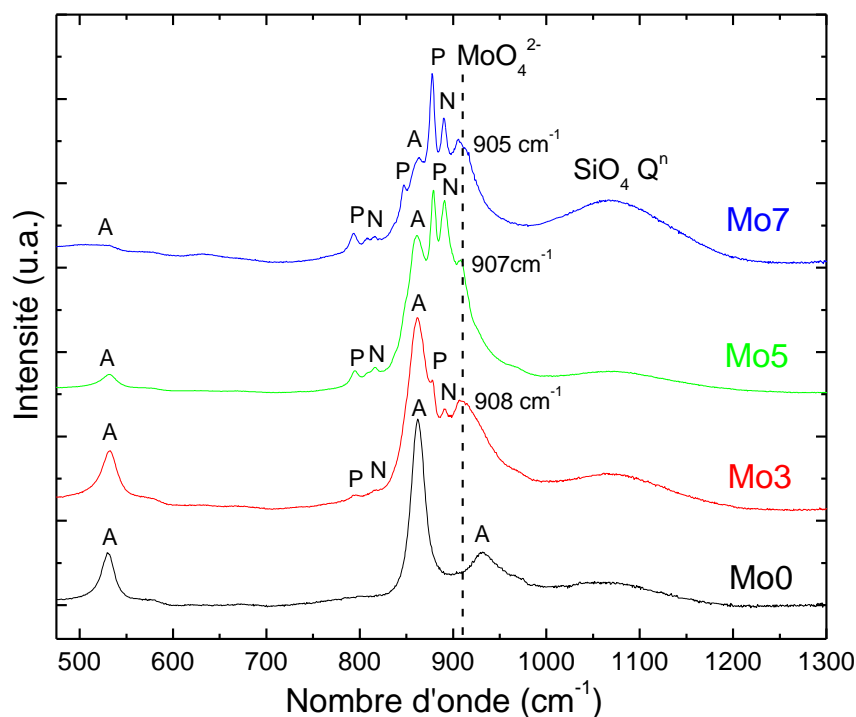
De plus, les bandes de vibration associées à la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sont observées dans les échantillons Mo3, Mo5 et Mo7. Cela confirme donc d'une part le fait que la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  cristallise dans tous nos échantillons contenant du molybdène (bien qu'elle n'ait pas été détectée par DRX, Figure 14a), à l'intérieur des sphérules de phase séparée, et d'autre part cela souligne encore une fois l'intérêt de cette technique de caractérisation qui s'avère être complémentaire de la DRX et du MEB.

---

<sup>15</sup> Il est important de noter que l'intensité des bandes de vibration ne peut pas être reliée à la quantité de cristaux formés. En effet, il s'agit ici d'une analyse locale (micro-Raman) d'un échantillon correspondant à un matériau polyphasé (Ce n'est pas une analyse moyenne de l'échantillon comme pour la DRX par exemple). Par conséquent, selon l'endroit sondé, les bandes de vibrations associées à l'une des phases présentes dans l'échantillon peuvent être plus intenses mais cela ne peut en aucun cas être généralisé à l'ensemble de l'échantillon. De plus certaines bandes de vibration sont toujours beaucoup plus intenses que d'autres. C'est le cas des bandes associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre ou dans les phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  par exemple. Aussi, le fait que l'intensité des bandes de vibration associées aux cristaux d'apatite diminue lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente n'est absolument pas contradictoire avec le fait que la quantité de cristaux d'apatite augmente.

**Remarque :** notons que le spectre Raman de l'échantillon de verre Mo3 refroidi lentement à 1°C/min met clairement en évidence la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  alors qu'aucune d'entre elles n'a été détectée par DRX (contrairement aux diagrammes de rayons X des échantillons Mo5 et Mo7 qui révèlent la cristallisation de la powellite  $\text{CaMoO}_4$ ). Ceci s'explique par le fait que la quantité de sphérules présentes dans l'échantillon Mo3 est nettement moins importante que dans les échantillons Mo5 et Mo7. La quantité de cristaux de powellite présents dans l'échantillon Mo3 est donc très probablement inférieure à la limite de détection des rayons X (5 % volumiques) pour cet échantillon.

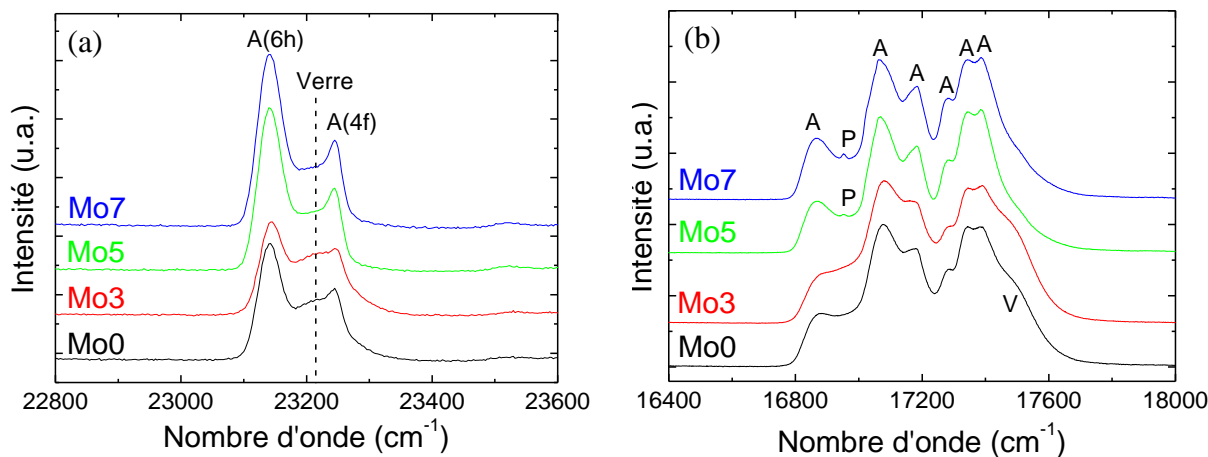
En ce qui concerne l'environnement du molybdène dans le verre résiduel (situé entre les cristaux des différentes phases), il est possible de constater que la bande associée aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre se déplace légèrement vers les basses fréquences lorsque la concentration en oxyde de molybdène augmente (de  $908 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon Mo3 à  $905 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon Mo7). Si on considère le fait que la quantité de cristaux d'apatite formés augmente lorsque la teneur en  $\text{MoO}_3$  augmente (Figure 14a et 15) et que le verre résiduel est par conséquent de plus en plus appauvri en oxyde de néodyme, ce résultat est tout à fait cohérent avec les résultats présentés dans le chapitre précédent (Figures 20 et 22, chapitre 4), qui ont montré que l'environnement du molybdène dans le verre est clairement dépendant de la concentration en oxyde de néodyme.



**Figure 16.** Evolution des spectres Raman des verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) refroidis lentement à 1°C/min, dans la région  $500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité du maximum de la bande située autour de  $905\text{-}908 \text{ cm}^{-1}$  a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. L'effet de la température et de la fréquence sur l'intensité a été corrigé par la formule de Long [15]. La bande située autour de  $905\text{-}908 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre et la bande située autour de  $1050\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  (unités  $\text{Q}^n$ ) dans le verre. La droite en pointillé constitue un guide pour les yeux (pour suivre les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le verre). A : bandes associées aux vibrations dans les cristaux d'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . P : bandes associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les cristaux de powellite  $\text{CaMoO}_4$ . N : bandes associées aux vibrations des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans les cristaux de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

### 2.3. Apport de la spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption optique a été utilisée pour suivre l'évolution de la distribution des cations  $\text{Nd}^{3+}$  au sein des différentes phases présentes dans les échantillons de verres de la série « Mox » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Les Figures 17a et 17b présentent les spectres d'absorption optique enregistrés à 10 K respectivement pour les transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ .



**Figure 17.** Spectres d'absorption optique des cations  $\text{Nd}^{3+}$  enregistrés à 10 K dans les verres de la série « Mox » (% massique en  $\text{MoO}_3$ ) refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante. (a) Transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ . L'intensité du maximum de la bande située vers  $23220 \text{ cm}^{-1}$  (qui correspond aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans le verre) a été normalisée à une même valeur arbitraire pour tous les spectres. Les bandes fines notées A(6h) et A(4f) correspondent aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans les 2 sites de la phase apatite (voir chapitre 2). (b) Transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ . A : cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans la phase apatite (l'attribution des bandes a été réalisée à l'aide du spectre d'absorption optique de la phase apatite pure non présenté ici). P : cations  $\text{Nd}^{3+}$  substitués aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$  (l'attribution de ces bandes a été réalisée à l'aide du spectre d'absorption optique d'une phase céramique riche en powellite dopée au néodyme mais non présentée ici).

En ce qui concerne la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  (Figure 17a), tous les échantillons présentent trois bandes d'absorption pouvant être attribuées aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  présents dans le verre, dans le site 6h et dans le site 4f de l'apatite (voir chapitre 2 pour le spectre d'absorption optique de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). De plus, il apparaît que l'intensité des bandes associées aux sites 6h et 4f de l'apatite (par rapport à la bande associée aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre) diminue entre les échantillons de verre Mo0 et Mo3 puis réaugmente fortement pour les échantillons Mo5 et Mo7. Cette évolution est en parfait accord avec les résultats obtenus par DRX (voir Figure 14a) et va donc dans le sens d'une légère amélioration de la solubilité du néodyme dans le verre pour des faibles concentration en oxyde de molybdène (entre 0 et 3 % massiques) suivie d'une augmentation très significative de la cristallisation de l'apatite pour des concentrations supérieures à 3 % massiques en  $\text{MoO}_3$ .

Notons par ailleurs la possibilité qu'une partie de la contribution de la bande attribuée au site 6h de l'apatite soit due aux cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans la powellite  $\text{CaMoO}_4$ . En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (voir § 2.3.2. et 2.3.3.), l'étude de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  ne permet pas de distinguer la contribution des cations  $\text{Nd}^{3+}$  incorporés dans la powellite et dans le site 6h de l'apatite, car les deux bandes d'absorption sont situées à

la même position sur les spectres (voir la Figure 6 du chapitre 2 pour les spectres de l'apatite et de la powellite dopée au néodyme). Or, la transition hypersensible  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  présentée dans la Figure 17b met clairement en évidence le fait qu'une partie des cations  $Nd^{3+}$  est incorporée dans la powellite  $CaMoO_4$  pour les échantillons Mo5 et Mo7. Ainsi, il se peut qu'une partie de l'augmentation de l'intensité de la bande associée au site 6h de l'apatite provienne de l'apparition de la powellite dans les échantillons et de l'incorporation du néodyme dans cette phase. C'est notamment pour cette raison qu'aucune déconvolution des spectres n'a été réalisée.

Cependant, l'intensité des bandes de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  associées aux cations  $Nd^{3+}$  incorporés dans la powellite est très faible (Figure 17b), ce qui signifie que pour la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  (qui est une transition beaucoup plus difficile à détecter), cette contribution est probablement négligeable. L'augmentation de l'intensité de la bande appelée A(6h) sur la Figure 17a est donc probablement essentiellement, voire totalement, due à l'augmentation de la quantité de cristaux d'apatite formés dans les échantillons de verres dont la concentration en  $MoO_3$  est supérieure à 3 % massiques. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que l'intensité de la bande associée au site 4f de l'apatite augmente également lorsque la concentration en oxyde de molybdène dépasse 3 % massiques (échantillons Mo5 et Mo7, Figure 17a).

#### ***2.4. Mise en évidence de l'effet nucléant de $MoO_3$ sur la cristallisation de l'apatite***

Les différentes caractérisations des échantillons de verres de la série « Mox » refroidis lentement à  $1^\circ C/min$  de  $1300^\circ C$  à la température ambiante ont montré que **l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène influence fortement la cristallisation des molybdates ( $CaMoO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ) et de l'apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ .**

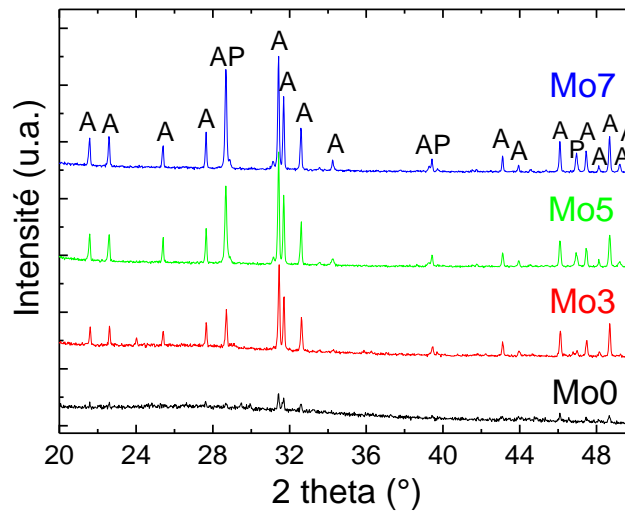
Afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation de ces différentes phases en fonction de la concentration en oxyde de molybdène introduite dans le verre, des traitements thermiques de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ C$ <sup>16</sup> et de croissance de 30 h à  $750^\circ C$  ont été réalisés sur des morceaux de verres trempés de la série « Mox » (cf. chapitre 2). Les diagrammes de rayons X de ces échantillons traités thermiquement sont présentés dans la Figure 18.

Il apparaît ainsi que la phase apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  se forme dans les quatre échantillons de verres de la série « Mox » mais en quantité nettement plus importante lorsque les verres contiennent de l'oxyde de molybdène dans leur composition (Mo3, Mo5 et Mo7). La cristallisation de l'apatite semble donc exacerbée avec l'ajout de teneurs croissantes en  $MoO_3$ . Par ailleurs, ces diffractogrammes mettent également en évidence le fait que la phase

<sup>16</sup> Pour les verres Mo0, Mo3, Mo5 et Mo7, les températures de transition vitreuse (déterminées par ATD, cf. chapitre 2) sont d'environ  $570^\circ C$  et n'évoluent pas avec l'augmentation de la concentration en  $MoO_3$  dans le verre.



powellite  $\text{CaMoO}_4$  cristallise dans tous les échantillons qui contiennent du molybdène<sup>17</sup>, en quantité d'autant plus importante que la concentration en  $\text{MoO}_3$  est élevée.



**Figure 18.** Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en  $\text{MoO}_3$ ) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 30 h à  $750^\circ\text{C}$ . A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; P : powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

Les clichés MEB (Figure 19) apportent des informations supplémentaires intéressantes, notamment en ce qui concerne l'effet du molybdène sur la cristallisation de l'apatite. En effet, pour l'échantillon Mo0 qui ne contient pas d'oxyde de molybdène<sup>18</sup> (Figure 19a), la cristallisation de l'apatite est très hétérogène (à  $750^\circ\text{C}$ ) et se situe principalement au niveau de la surface de l'échantillon (présence de cristaux d'apatite en forme d'aiguilles ou de dendrites qui se développent de la surface de l'échantillon vers le cœur, sur une distance d'environ  $60\ \mu\text{m}$ ). Dans le cœur de l'échantillon, aucun cristal d'apatite n'est observé et le verre est bien homogène (Figure 19e). Lorsque l'oxyde de molybdène est ajouté à la composition du verre (échantillons Mo3, Mo5 et Mo7), la cristallisation de l'apatite est fortement exacerbée dans l'ensemble de la masse des échantillons (Figures 19b-d). Ces observations sont donc en accord avec les diffractogrammes présentés dans la Figure 18 et confirment le rôle d'agent nucléant du molybdène (que nous avons évoqué § 2.1.) sur la cristallisation de la phase apatite.

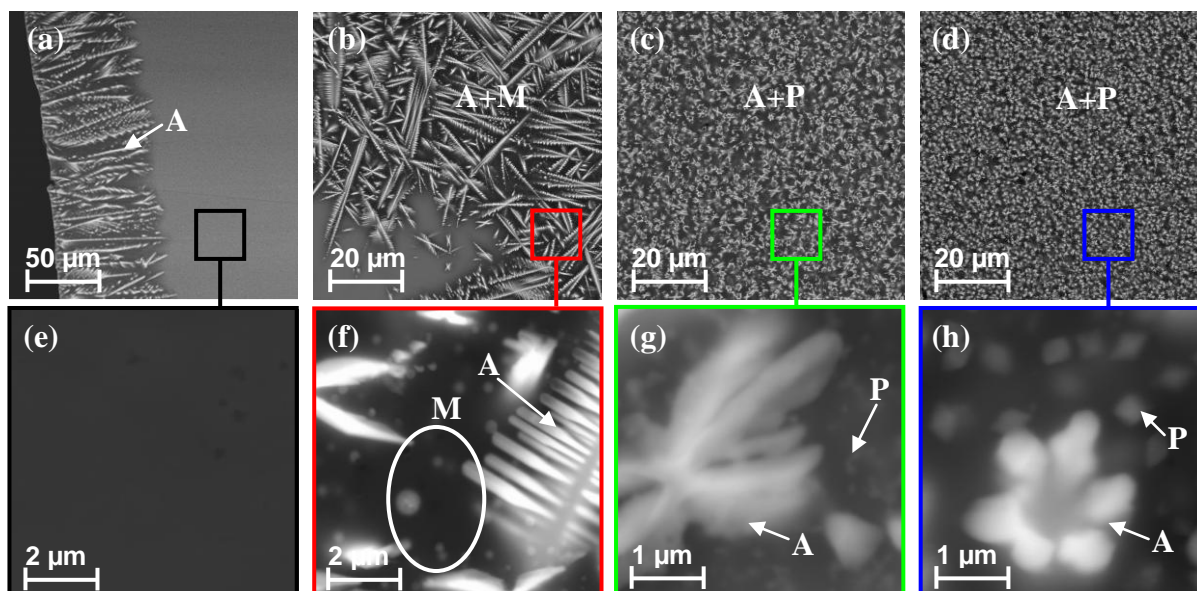
Cependant, il est important de noter que, même si la cristallisation de l'apatite est clairement favorisée dans tous les échantillons de verres traités thermiquement qui contiennent du molybdène, les clichés MEB de l'échantillon Mo3 d'un côté (Figure 19b) et des échantillons Mo5 et Mo7 de l'autre (Figures 19c et 19d), présentent des différences importantes en terme de taille, de morphologie et de distribution des cristaux d'apatite.

<sup>17</sup> D'après ces diagrammes de rayons X, la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ne se forme pas dans ces échantillons traités thermiquement, ce qui a également été vérifié par spectroscopie Raman. Des raisons pour expliquer l'absence de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  après traitement thermique de nucléation et de croissance (à  $750^\circ\text{C}$ ) sont proposées dans le § 1.2.1. du chapitre 3.

<sup>18</sup> Rappelons que ce verre Mo0 possède la même composition que le verre Nd qui a été étudié plus en détails dans le chapitre 3.

En effet, dans l'échantillon Mo3, les cristaux d'apatite présentent une microstructure similaire à celle des cristaux observés dans l'échantillon Mo0, à savoir des aiguilles ou dendrites de plusieurs dizaines de micromètres de long. Ces cristaux semblent croître à partir de la surface<sup>19</sup> et finissent par occuper la quasi-totalité du volume de l'échantillon. Néanmoins, il est important de noter que pour cet échantillon, la cristallisation de l'apatite n'est pas totalement uniforme car certaines zones (qui sont minoritaires) sont encore dépourvues de cristaux (Figure 19b).

Pour les échantillons Mo5 et Mo7, les cristaux d'apatite ne se développent plus à partir de la surface et sont bien distribués de façon uniforme dans l'ensemble de la masse des échantillons (Figures 19c et 19d). Par ailleurs, ils ne possèdent plus cette morphologie dendritique et présentent, à la place, une microstructure en forme de chromosome ou de fleur dont la taille est nettement inférieure à celle des dendrites observées dans les échantillons Mo0 et Mo3 (1 à 2 micromètres de long). Notons enfin que les cristaux d'apatite observés dans ces échantillons sont d'autant plus petits que la concentration en MoO<sub>3</sub> dans le verre est élevée.



**Figure 19.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés des échantillons de verres de la série « Mox » ( $x$  : % massique en MoO<sub>3</sub>) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et de croissance de 30 h à 750°C. (a) Mo0 ; (b) Mo3 ; (c) Mo5 ; (d) Mo7 ; (e) Mo0 observé à un plus fort grandissement ; (f) Mo3 observé à un plus fort grandissement ; (g) Mo5 observé à un plus fort grandissement ; (g) Mo7 observé à un plus fort grandissement. A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX) ; P : Powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

En outre, la séparation de phase et la cristallisation des molybdates s'avère être différente dans l'échantillon Mo3 d'une part, et dans les échantillons Mo5 et Mo7 d'autre part. En effet, en s'intéressant aux clichés MEB de ces différents échantillons à plus fort grandissement (Figures 19f-h), il apparaît que pour l'échantillon Mo3, des petites sphérules (généralement inférieures à 500 nm de diamètre, Figure 19f) riches en molybdène, sodium et calcium

<sup>19</sup> Ceci a été confirmé grâce à un traitement thermique plus court (traitement de croissance de 6 h à 750°C) qui a clairement montré que l'apatite croît à partir de la surface de l'échantillon pour cette composition de verre (Mo3).



(analysées par EDX) sont observées entre les cristaux d'apatite (aucune sphérule n'est observée dans les zones dépourvues de cristaux d'apatite)<sup>20</sup>.

Pour les échantillons Mo5 et Mo7, aucune sphérule n'est observée entre les cristaux d'apatite. Par contre, de nombreux petits cristaux à facettes (bipyramides à base carrée inférieures à 500 nm de long et dont la taille est d'autant plus importante que la concentration en oxyde de molybdène est élevée), caractéristique de la phase powellite (identifiée par DRX), sont observés dans l'ensemble de la masse des échantillons (Figures 19g et 19h).

Ainsi, l'ensemble de ces observations laisse à penser que les mécanismes de cristallisation de l'apatite sont différents selon la concentration en MoO<sub>3</sub> dans le verre. Afin d'expliquer les différences observées, nous proposons les trois mécanismes de cristallisation suivants (qui sont schématisés dans la Figure 21) :

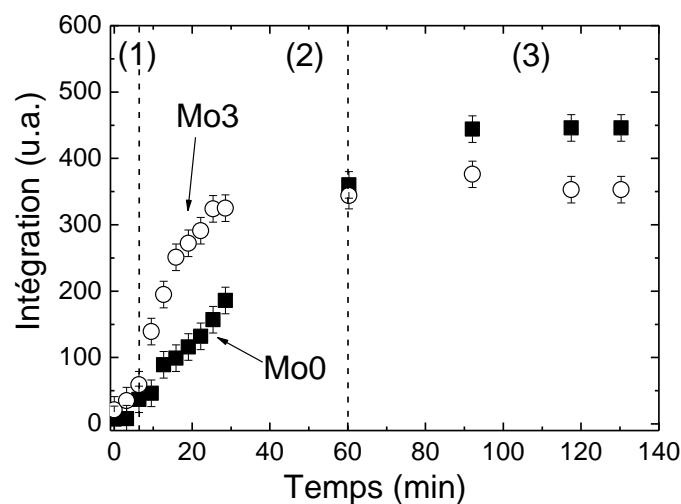
- Lorsque le verre ne contient pas d'oxyde de molybdène (échantillon Mo0), la cristallisation de l'apatite (à 750°C)<sup>21</sup> est très hétérogène. La phase apatite se développent uniquement à partir de la surface de l'échantillon et cristallise donc très peu (Figures 19a et 21).
- Lorsque l'oxyde de molybdène est ajouté à la composition du verre à une concentration de l'ordre de 3 % massiques, un effet que nous qualifierons d'**effet « relais »** se produit. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la présence d'oxyde de néodyme dans le verre améliore la solubilité de MoO<sub>3</sub> (voir chapitre 4). Dans ce cas, lors d'un traitement thermique de nucléation et de croissance, le molybdène aura donc moins tendance à se séparer du verre et/ou à cristalliser. En revanche, l'apatite cristallise toujours de façon hétérogène à partir de la surface de l'échantillon (à 750°C). Ainsi, au bout d'un temps *t* de traitement de croissance, une « croûte » de cristaux d'apatite apparaît au niveau de la surface de l'échantillon. Dans cette zone cristallisée, le verre résiduel est appauvri en oxyde de néodyme, qui est en partie entré dans l'apatite (Figure 21). Le molybdène est donc moins bien solubilisé dans cette zone et une séparation de phase se produit (ce qui explique la présence de sphérules à proximité des cristaux d'apatite). Une fois formées, ces petites sphérules de molybdates (dans lesquelles la powellite peut cristalliser pendant les 30 h de traitement thermique de croissance) vont vraisemblablement pouvoir servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite. Celle-ci va alors se développer à partir de ces sphérules situées dans les zones du verre appauvries en éléments constitutifs de l'apatite et va croître vers le cœur du verre encore riche en oxyde de néodyme et en calcium (Figure 21). Cet effet « relais » permet d'expliquer

<sup>20</sup> D'après le diagramme de rayons X de l'échantillon Mo3 (Figure 18), il est possible d'affirmer que ces sphérules présentent des cristaux de powellite en leur sein. En revanche, elles ne contiennent pas de cristaux de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (voir note de bas de page n°17).

<sup>21</sup> Il est important de préciser que ces interprétations sont valables uniquement en considérant la température de croissance de 750°C. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, à plus haute température ( $T > 850^\circ\text{C}$ ), l'apatite cristallise dans la masse de l'échantillon. Il se peut donc que les mécanismes soient différents dans ce cas.

comment l'apatite cristallise dans l'ensemble de l'échantillon de verre Mo3 traité thermiquement<sup>22</sup>.

L'effet « relais » a également été mis en évidence par DRX in situ à haute température (750°C). Pour ce faire, la cristallisation de l'apatite dans les verres Mo0 et Mo3 a été étudiée au cours du temps. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 20. Il apparaît ainsi qu'au début du traitement de croissance (pendant les 7 premières minutes environ, étape (1), Figure 20), la cinétique de cristallisation de l'apatite ainsi que la fraction cristallisée sont identiques pour les deux échantillons. Cette étape correspond à la première phase de l'effet « relais », lorsque l'apatite cristallise à partir de la surface de l'échantillon.



**Figure 20.** Cinétique de cristallisation de la phase apatite  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ , suivie par diffraction des rayons X in situ à haute température (750°C). Le graphe présente l'évolution de l'intégration du pic de diffraction de l'apatite situé à  $2\theta = 46,04^\circ$  en fonction du temps, à une température constante de 750°C, pour les échantillons de verres Mo0 et Mo3. Le temps  $t = 0$  correspond au moment où le four mis en place dans le diffractomètre atteint 750°C (cela prend environ 15 min pour que le four atteigne la température de consigne). Notons que les échantillons ont été préalablement broyés et tamisés pour atteindre une granulométrie comprise entre 80 et 125  $\mu m$  et ont subi un premier traitement (ex situ) de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ C$ .

Puis, entre 7 et 60 min de traitement thermique à 750°C (étape (2), Figure 20), la cinétique de cristallisation de l'apatite augmente fortement dans l'échantillon Mo3. La fraction cristallisée est également plus importante que dans l'échantillon Mo0 (Figure 20). Cette deuxième étape peut être associée, d'après l'effet « relais » proposé ci-dessus, à l'apparition des sphérules de molybdates qui se forment suite à l'appauvrissement du verre en oxyde de néodyme, dans les zones cristallisées en apatite. Ces sphérules peuvent alors servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite, qui se développe d'autant plus. Finalement, au-delà de 60 min (étape (3), Figure 20), la fraction cristallisée maximale atteinte est assez

<sup>22</sup> Notons qu'au bout de 30 h de traitement de croissance, l'apatite n'a pas encore cristallisé dans l'ensemble de la masse de l'échantillon, étant données que certaines zones sont encore dépourvues de cristaux (Figure 19b). En effectuant un traitement de croissance légèrement plus long, il est fort probable que l'ensemble de l'échantillon soit cristallisé.

proche pour les deux échantillons et n'évolue plus de façon significative. Il est néanmoins important de souligner que cette dernière étape est spécifique à l'expérience de DRX in situ et n'est donc pas représentative des observations réalisées sur les traitements ex situ (Figure 19). En effet, d'après la Figure 20, il apparaît que l'échantillon Mo0 cristallise autant (voir légèrement plus) que l'échantillon de verre Mo3, ce qui n'est absolument pas le cas pour les traitements ex situ de nucléation et de croissance d'échantillons massifs (Figure 19). Cela peut s'expliquer simplement par le fait que dans l'expérience de DRX in situ en température, de la poudre de verre a été utilisée et non pas un morceau massif comme pour les essais présentés dans la Figure 19. Ainsi, la surface de chaque grain de verre va alors agir comme une zone de nucléation à partir de laquelle l'apatite peut se développer vers le cœur de chaque grain et cela justifie le fait que la cristallisation de l'apatite est importante pour l'échantillon Mo0 (Figure 20), alors que ce n'est pas le cas pour un morceau massif du même verre traité thermiquement ex situ en nucléation et croissance (Figure 19a).

*Remarque* : il est intéressant de noter que l'effet « relais » que nous venons de présenter ici n'est pas observé dans l'échantillon de verre Mo3 refroidi lentement à 1°C/min. En effet, pour celui-ci, les sphérules de molybdates qui se forment entre les cristaux d'apatite (Figures 15f) suite à l'appauvrissement du verre résiduel en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'exacerbent pas la cristallisation de la phase apatite (qui est même moins importante que dans l'échantillon de verre Mo0 refroidi lentement à 1°C/min, Figure 14a). Cependant, nous ignorons les raisons de cette différence.

- Lorsque le verre contient une concentration en oxyde de molybdène comprise entre 5 et 7 % massiques, le mécanisme de cristallisation de l'apatite est clairement différent et il n'y a plus d'effet « relais ». Dans ce cas, la quantité de molybdène introduite dans le verre est trop importante, et de la powellite CaMoO<sub>4</sub> (petits cristaux à facettes, Figures 19g et 19h) se forme dans la masse de l'échantillon, au tout début du traitement thermique de nucléation et de croissance (Figure 21)<sup>23</sup>. Ces cristaux de powellite peuvent alors servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite (Figures 19g et 19h), qui se forme donc dans l'ensemble de la masse de l'échantillon (Figures 19c et 19d).

Par ailleurs, deux points importants doivent être soulignés. Dans l'échantillon Mo7, la concentration en oxyde de molybdène est supérieure à sa limite de solubilité dans le verre trempé (Figures 1-4). En effet, des sphérules de molybdates<sup>24</sup> sont déjà présentes dans le verre avant tout traitement thermique (Figure 21). Lorsque le traitement thermique de nucléation et de croissance est réalisé, des germes de cristallisation de la powellite sont donc déjà présents, et sont plus nombreux que dans le verre Mo5

---

<sup>23</sup> Des analyses par diffraction des rayons X de l'échantillon Mo5 (qui est homogène amorphe après fusion et trempe, Figures 2-4) ont notamment montré que la powellite cristallise déjà lors de l'étape de nucléation (en très faible quantité néanmoins).

<sup>24</sup> Dans certaines sphérules, des cristaux de powellite sont détectés (Figures 2-4).

(qui est homogène et amorphe après fusion et trempe). Ceci peut expliquer d'une part le fait que les cristaux d'apatite observés soient plus petits et plus nombreux dans l'échantillon Mo7 que dans l'échantillon Mo5 (Figures 19c et 19d), du fait d'un nombre de sites de germination plus important. D'autre part, la présence initiale de sphérules dans le verre Mo7 trempé va également favoriser la croissance de la powellite (voir chapitre 3), ce qui peut expliquer pourquoi les cristaux de powellite sont plus gros dans l'échantillon Mo7 que dans l'échantillon Mo5 (Figures 19g et 19h).

En ce qui concerne ces deux échantillons, il serait intéressant de les étudier au MEB après le traitement de nucléation et également après des traitements de croissance plus courts que 30 h (30 min, 1 h...), afin de comprendre la façon dont les sphérules de molybdates donnent lieu à la cristallisation de la powellite  $\text{CaMoO}_4$  et de pouvoir mieux comprendre et étayer les mécanismes qui se produisent au cours du temps. En particulier, nous ignorons à ce jour si les sphérules de phase séparée et les cristaux de powellite peuvent tous deux servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite, ou si seulement l'un des deux peut jouer ce rôle d'agent nucléant<sup>25</sup>.

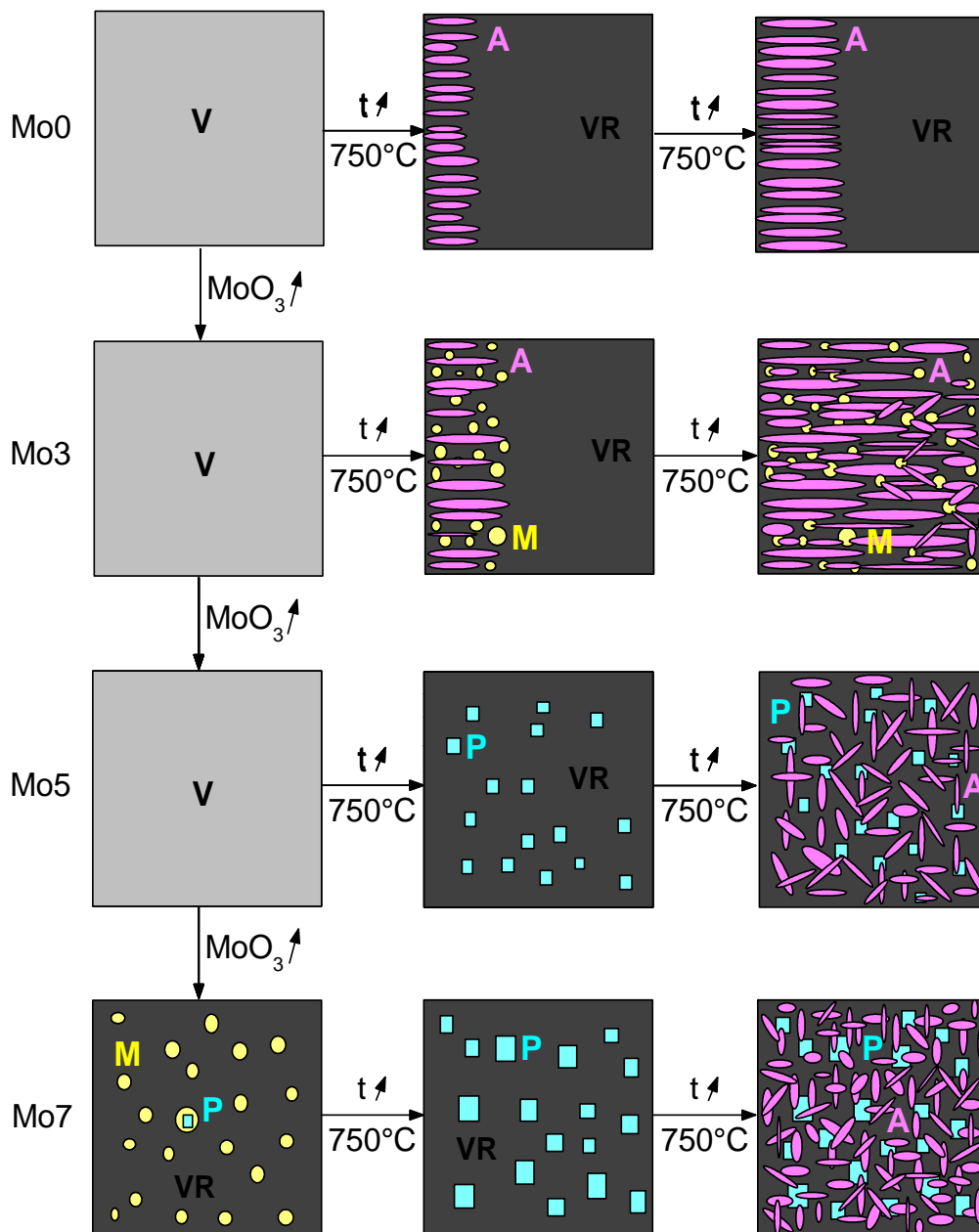
Ainsi, tous ces résultats s'accordent à montrer que tant que le molybdène reste solubilisé dans le verre, il n'a pas d'effet sur la cristallisation de l'apatite. En revanche, dès lors qu'il se sépare ou cristallise (à cause de la cristallisation préalable de l'apatite dans le cas de l'échantillon Mo3 ou à cause de sa concentration supérieure à sa limite de solubilité dans les échantillons Mo5 et Mo7), il joue le rôle d'agent nucléant pour la cristallisation de l'apatite, qui se trouve alors fortement exacerbée (Figure 21).

Remarque : rappelons que les verres étudiés dans ce chapitre possèdent une concentration en oxyde de néodyme qui est supérieure à la concentration réelle contenue dans le verre HTC à 22,5% massiques en PFA (3,59 % molaires contre 2,03 % molaires respectivement, cf. chapitres 1 et 2). La cristallisation importante en apatite et molybdates que nous avons pu observer dans certains cas n'est donc pas représentative de celle qui pourrait se produire dans le verre HTC réel (qui par ailleurs ne cristallise pas au refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>26</sup>). Cependant, cette augmentation de la concentration en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  était nécessaire dans ce travail de thèse pour étudier la compétition entre la cristallisation des différentes phases susceptibles de se former dans le verre HTC.

---

<sup>25</sup> Par ailleurs, il est important de noter que dans cette étude, nous n'avons pas mis en évidence de façon nette par MEB la cristallisation d'apatite à partir des domaines riches en molybdène (sphérules et/ou cristaux).

<sup>26</sup> Le comportement en cristallisation du verre HTC complexe à 22,5 % massiques en PFA a été étudié après qu'il ait subi un refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Il est ainsi apparu que l'apatite et les molybdates ne cristallisaient pas pour cette composition (voir Tableau 4, chapitre 1). Par ailleurs, le verre Nd10 présenté et étudié dans le chapitre précédent est le verre de notre étude qui se rapproche le plus de la composition du verre HTC complexe, et il ne présente aucun phénomène de cristallisation après un refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure 21.** Schéma synthétique du scénario proposé dans ce travail en ce qui concerne la succession dans le temps des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation (apatite et molybdates) qui se produisent au cours du traitement thermique de croissance à 750°C pour les échantillons de verres de la série « Mox » et mise en évidence de l'effet nucléant du molybdène sur la cristallisation de l'apatite. V : verre initial homogène ; VR : verre résiduel (entre les cristaux ou les sphérules de phase séparée) ; A : apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium) qui peuvent contenir des cristaux de powellite ; P : powellite  $\text{CaMoO}_4$ .

### 3. Conclusions du chapitre 5

L'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>, de 0 à 3,68 % molaires (c'est-à-dire de 0 à 7 % massiques), sur la structure du verre, la cristallisation de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , la séparation de phase et la cristallisation des molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ) a été étudié pour une composition de verre issue d'une simplification du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA (la teneur en oxyde de terre rare ayant toutefois été

augmentée pour exacerber les phénomènes de cristallisation). Les principales conclusions obtenues pour cette étude sont les suivantes:

- L'étude structurale réalisée sur les verres trempés par spectroscopie Raman, RMN et absorption optique du néodyme a montré **que l'ajout d'oxyde de molybdène modifiait relativement peu la structure du verre. Les changements structuraux les plus importants concernent l'environnement du silicium et dans une moindre mesure ceux du bore et du sodium.** En effet, afin de satisfaire son environnement sous forme d'entité tétraédrique  $\text{MoO}_4^{2-}$ , le molybdène joue un rôle d'agent réticulant en induisant une repolymérisation partielle du réseau vitreux se caractérisant par une augmentation de la proportion d'entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$  aux dépens des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$ . Pour le bore, une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  est observée lorsque la concentration en  $\text{MoO}_3$  augmente, ce qui contribue à rendre disponibles des ions  $\text{Na}^+$  pour compenser la charge des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La quantité d'ions  $\text{Na}^+$  libérés par les transformations  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  reste cependant assez faible et la grande majorité des ions  $\text{Na}^+$  qui servent de compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  étaient initialement modificateurs de réseau. L'aluminium, le molybdène et la terre rare ne voient quant à eux aucun changement significatif dans leur environnement lorsque la teneur en  $\text{MoO}_3$  augmente.
- **Les effets structuraux induits par l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans le verre étant faibles, c'est essentiellement la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates qui vont influencer sur la cristallisation globale du verre et en particulier sur la cristallisation de la phase apatite.**
- L'étude de la cristallisation des verres de la série « Mox » refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1300^\circ\text{C}$  à la température ambiante et traités thermiquement en nucléation (2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et croissance (30 h à  $750^\circ\text{C}$ ) a clairement mis en évidence un lien de cause à effet entre la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates (qui est d'autant plus importante que la concentration en oxyde de molybdène est élevée) et la cristallisation de l'apatite. Il est ainsi apparu que **les sphérules de phase séparée et les cristaux de powellite peuvent apparemment servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite.**
- Lorsque le molybdène est proche de sa limite de solubilité dans le verre ( $[\text{MoO}_3] \leq 3 \%$  massiques), nous proposons que la cristallisation de l'apatite est exacerbée par un **effet « relais »**, à savoir : (1) cristallisation hétérogène de l'apatite à partir de la surface de l'échantillon  $\rightarrow$  (2) appauvrissement du verre résiduel, situé entre les cristaux d'apatite, en éléments constitutifs de cette phase c'est-à-dire essentiellement en néodyme  $\rightarrow$  (3) diminution de la solubilité du molybdène d'où une séparation de phase sous forme de sphérules et une cristallisation de  $\text{CaMoO}_4$  à  $750^\circ\text{C}$  (à l'intérieur des sphérules) dans ces zones appauvries en néodyme  $\rightarrow$  (4) cristallisation de l'apatite et croissance vers le cœur des échantillons à partir des sphérules de molybdates qui servent de site de nucléation hétérogène.

- Lorsque la concentration en MoO<sub>3</sub> augmente fortement ( $[MoO_3] \geq 5$  % massiques), le molybdène n'est plus entièrement solubilisé dans le verre. Dès lors, la séparation de phase et la cristallisation des molybdates se produit aisément dans la masse du verre lors du refroidissement lent ou des traitements thermiques, ce qui va exacerber la cristallisation de l'apatite par un **effet nucléant**.

Finally, au regard de tous ces résultats et de ceux présentés dans le chapitre précédent, il apparaît très important d'avoir un bon dosage entre la concentration en oxyde de molybdène et la concentration en oxyde de terre rare dans le verre. En effet, avec le chapitre précédent, nous avons montré que l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare améliore la solubilité du molybdène dans le verre. Ce résultat peut être très utile dans un contexte où la volonté des industriels du nucléaire est d'augmenter la concentration en déchets dans les verres (le molybdène et les terres rares faisant partie de ces déchets). Cependant, le présent chapitre a montré que la cristallisation de l'apatite, qui risque de se produire lorsque la concentration en oxyde de terre rare est trop élevée, peut entraîner la séparation de phase et la cristallisation des molybdates, qui peuvent à leur tour induire la cristallisation de l'apatite. La frontière est donc mince entre un verre fortement concentré en déchets et parfaitement homogène et un verre totalement cristallisé. Les concentrations de ces deux éléments, terres rares et molybdène, doivent donc être parfaitement ajustées l'une par rapport à l'autre, afin d'être sûr de se trouver dans un domaine de composition qui ne cristallise pas (ce qui est le cas pour le verre HTC à 22,5 % massiques en PFA).

Dans cette optique, nous avons essayé d'approfondir nos connaissances en étudiant une nouvelle série de verres à teneur variable en oxyde de molybdène et en oxyde de terre rare. L'intérêt de cette série est de connaître la concentration maximale de terres rares et d'oxyde de molybdène pouvant être introduite dans le verre HTC sans induire de phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation des molybdates (CaMoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) et de l'apatite (Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) lors du refroidissement lent. Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe 4.

## 4. Références bibliographiques

- [1] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, « Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes ». Nova Science Publishers. Hauppauge. New York (USA) (2009).
- [2] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, J. Nucl. Mater, 396 (2010) 94.
- [3] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [4] R. J. Short, R. J. Hand, N.C. Hyatt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 757 (2003) 141.
- [5] R. J. Short, R. J. Hand, N. C. Hyatt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (2004) 169.
- [6] B. Camara, W. Lutze, J. Lux. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II. Ed. C. J. M. Northrup. Plenum Press. New York (1979) 93.
- [7] A. Horneber, B. Camara, W. Lutze, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 11 (1982) 279.
- [8] R. J. Short, R. J. Hand, N. C. Hyatt, G. Möbus, J. Nucl. Mater. 340 (2005) 179.
- [9] N. Sawaguchi, T. Yokokawa, K. Kawamura, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 13.

- [10] F. Farges, R. Siewert, G. E. Brown, A. Guesdon, G. Morin. *Can. Mineral.* 44 (2006) 731.
- [11] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, J. Nucl. Mater. 322 (2003) 15.
- [12] L. Galois, L. Cormier, S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand, *Mineral. Mag.* 64 (2000) 207.
- [13] M. le Grand, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (1999).
- [14] G. H. Beall, L. R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (1999) 5.
- [15] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New-York, 1977, p.276.
- [16] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials*, *Ceram. Trans.* 207 (2009) 59.
- [17] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat, *Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale Atalante : Nuclear fuel cycles for a sustainable future*, Montpellier, France (2008).
- [18] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 53.
- [19] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2011) 2453.
- [20] J. F. Stebbins, *Handbook of Physical Constants 2* (1995) 303.
- [21] T. Charpentier, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (1998).
- [22] F. Angeli, T. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteau, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693.
- [23] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.
- [24] I. Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004) <http://pastel.paristech.org/1075/>.
- [25] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids* 331 (2003) 128.
- [26] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Vermaut, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 613.
- [27] F. Angeli, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (2000).
- [28] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, M. Lenoir, *Verre* 14 (2008) 47.
- [29] A. N. Cormack, J. Du, T. Zeitler, *Proc. Int. Congr. Glass*, Invited papers, Edinburgh, Scotland, 1-6 juillet 2001, 170.
- [30] J. Du, A. N. Cormack, *Radiat. Eff. Defects Solids* 157 (2002) 789.
- [31] B. Park, H. Li, L. R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* 152 (1999) 225.
- [32] C. W. Ponader, J. E. Brown, *Geochem. Cosmochem. Acta* 53 (1989) 2893.





## **Partie B**



# Chapitre 1

## Etudes bibliographiques

<b>1. EFFETS D'IRRADIATION : PRINCIPES .....</b>	<b>179</b>
1.1. LES DIFFERENTES SOURCES D'IRRADIATION .....	179
1.2. INTERACTIONS RAYONNEMENT - MATIERE.....	180
1.2.1. <i>Création de défauts par collisions nucléaires</i> .....	180
1.2.2. <i>Création de défauts par excitations électroniques intenses</i> .....	181
1.3. INTERACTIONS DES DIFFERENTES PARTICULES AVEC LES MATRICES DE STOCKAGE .....	182
1.3.1. <i>Les particules <math>\alpha</math></i> .....	182
1.3.2. <i>Les noyaux de recul <math>\alpha</math></i> .....	182
1.3.3. <i>Les particules <math>\beta</math> et les noyaux de recul <math>\beta</math></i> .....	182
1.3.4. <i>Le rayonnement <math>\gamma</math></i> .....	183
1.4. LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'IRRADIATION.....	183
<b>2. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VERRES.....</b>	<b>185</b>
2.1. EFFETS D'IRRADIATION DANS LE VERRE DE SILICE SiO <sub>2</sub> .....	185
2.1.1. <i>Effets macroscopiques de l'irradiation</i> .....	185
2.1.2. <i>Modifications structurales sous irradiation</i> .....	186
2.2. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VERRES SILICATES .....	188
2.3. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VERRES BOROSILICATES .....	191
2.3.1. <i>Effets macroscopiques de l'irradiation</i> .....	191
2.3.2. <i>Modifications structurales sous irradiation</i> .....	195
<b>3. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES APATITES .....</b>	<b>200</b>
3.1. LES CHANGEMENTS DE VOLUME .....	201
3.1.1. <i>Evolution du volume de la maille</i> .....	201
3.1.2. <i>Evolution de la densité (gonflement macroscopique)</i> .....	204
3.2. L'AMORPHISATION .....	206
3.2.1. <i>Processus d'amorphisation</i> .....	206
3.2.2. <i>Effets de recuit</i> .....	211
<b>4. EFFETS D'IRRADIATION DANS LES VITROCERAMIQUES .....</b>	<b>214</b>
<b>5. ENJEU DE CETTE ETUDE .....</b>	<b>217</b>
<b>6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 .....</b>	<b>218</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>219</b>



# Chapitre 1

## Etudes bibliographiques

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de la partie A de cette thèse, les matériaux utilisés et envisagés pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue doivent répondre à des spécificités très précises comme notamment celle d'avoir un très bon comportement à long terme (bonne durabilité chimique et résistance à l'auto-irradiation). Dans cette deuxième partie de la thèse (partie B), nous nous intéressons plus particulièrement à la résistance à l'auto-irradiation  $\alpha$  d'un verre partiellement dévitrifié en apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , qui est une phase susceptible d'accueillir une proportion importante d'actinides et de lanthanides présents dans les déchets. Le cas de la résistance à l'auto-irradiation  $\alpha$  de verres partiellement cristallisés en powellite  $\text{CaMoO}_4$  (qui est une autre phase susceptible de cristalliser dans les verres à haut taux de charge et qui peut également incorporer des actinides et des lanthanides) a déjà été abordé par Mendoza dans sa thèse [1].

Dans ce premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique ciblée sur les différents types d'irradiation que subissent les matrices de confinement ainsi que sur les processus d'endommagement mis en jeu. De plus, dans l'optique d'étayer la discussion de nos résultats concernant cette partie, un examen de la littérature sera réalisé sur les effets d'irradiation (changements macroscopiques et modifications structurales) dans les verres d'oxydes, dans les céramiques apatites (qui ont également été envisagées dans certains pays dont la France pour le confinement spécifique des actinides) et dans les vitrocéramiques. Enfin, nous présenterons les enjeux de cette étude.

Le but de ce premier chapitre est donc d'apporter tous les éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension et à la discussion de nos résultats qui seront présentés dans les chapitres suivants. Les méthodes de caractérisation qui sont mises en avant dans ce chapitre sont essentiellement celles que nous avons utilisées dans la partie B de ce travail de thèse.

### **1. Effets d'irradiation : principes**

#### *1.1. Les différentes sources d'irradiation*

Les principales sources d'irradiation intervenant au cours du stockage des déchets radioactifs de haute activité à vie longue sont les désintégrations  $\beta$  des produits de fission tels que  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$  et les désintégrations  $\alpha$  des actinides mineurs (Np, Am et Cm) [2-4]. Les désintégrations  $\beta$  produisent des électrons énergétiques (de 0,1 à 1,18 MeV), des noyaux de recul de très faible énergie (de l'ordre de quelques eV) et des photons  $\gamma$ . Quant aux désintégrations  $\alpha$ , elles génèrent chacune une particule  $\alpha$  (un noyau d'hélium) d'énergie

comprise entre 4,5 et 6 MeV, un noyau de recul de faible énergie (comprise entre 70 et 100 keV) et des photons  $\gamma$ .

Etant donné que les désintégrations  $\beta$  proviennent en majorité des produits de fission à vie courte<sup>1</sup>, elles constituent la source principale d'irradiation pendant les 500 premières années de stockage des déchets nucléaires. Les désintégrations  $\alpha$  sont quant à elles dominantes sur des temps beaucoup plus longs, à cause de la très longue période de décroissance radioactive d'une grande partie des actinides (celle du  $^{237}\text{Np}$  est par exemple de  $2,14 \times 10^6$  années). Ces deux sources d'irradiation peuvent conduire à des modifications physiques et chimiques au sein de la matrice de confinement choisie (verre, céramique ou vitrocéramique).

## 1.2. Interactions rayonnement - matière

Le passage d'une particule à travers la matière (cible) génère une zone endommagée tout le long de sa trajectoire [2,3]. L'altération de la structure du matériau est principalement due à deux grandes catégories d'interactions entre la particule incidente et la cible :

- Les interactions nucléaires (ou balistiques) : elles correspondent à la diffusion élastique entre la particule incidente (un ion lourd par exemple) et les noyaux des atomes de la cible, considérés comme des masses ponctuelles lorsque la vitesse incidente du projectile est grande. Ces interactions sont les principales sources de déplacements atomiques et sont responsables des réarrangements structuraux à l'échelle atomique. Elles ont lieu tout le long du parcours des ions lourds faiblement énergétiques ou en fin de parcours pour les ions fortement énergétiques.
- Les interactions électroniques ou les processus d'ionisation et de création de paires électron-trou : ce sont des interactions inélastiques entre la particule incidente et les électrons de la cible. Dans ce cas, la particule incidente a une trajectoire rectiligne car la masse des électrons est négligeable devant sa propre masse. Ces interactions sont prédominantes pour des particules de forte énergie (sauf en fin de parcours) [5].

### 1.2.1. Création de défauts par collisions nucléaires

La création de défauts par chocs balistiques est prédominante dans le domaine des basses énergies. Pour déplacer un atome de la cible de son site, il faut lui fournir une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_s$  (20-80 eV). En fonction de l'énergie incidente et de la valeur de l'énergie transférée  $E_t$  au noyau cible, trois phénomènes peuvent se produire [6] :

- $E_t < E_s$  : le noyau cible n'est pas déplacé et l'énergie est transmise au réseau sous forme de phonons.

---

<sup>1</sup> Par exemple, les périodes de décroissance radioactive du  $^{137}\text{Cs}$  et du  $^{90}\text{Sr}$  sont respectivement de 30 et 29 années.

- $E_s < E_t < 2E_s$  : l'atome cible est déplacé et va se mettre en position interstitielle (avec création d'une lacune), créant ainsi une paire de Frenkel.
- $E_t > 2E_s$  : le noyau cible est déplacé et devient lui-même un projectile avec une énergie cinétique suffisamment importante pour déplacer un autre atome par collision nucléaire. C'est la cascade de déplacements.

L'accumulation de ces déplacements peut conduire à terme à une désorganisation totale de l'arrangement atomique à grande distance et donc à une amorphisation dans le cas d'une cible initialement cristallisée.

### 1.2.2. Création de défauts par excitations électroniques intenses

Le phénomène de création de défauts lors du déplacement d'une particule par excitations électroniques est plus complexe. C'est un processus indirect qui résulte de la perturbation du système électronique induit dans le sillage de la particule incidente (ion lourd par exemple) et de la relaxation du matériau qui en résulte. Dans la majorité des cas, et en particulier dans le cas des oxydes, la forte densité d'énergie mise en jeu va favoriser des mécanismes collectifs de création de défauts [6,7]. En effet, la relaxation de cette forte densité d'énergie peut conduire à l'apparition d'une zone de défauts stables, appelée trace, le long du passage de la particule incidente. Cette trace peut être une région amorphe, ou encore une région structurellement modifiée (changement de phase, défauts ponctuels, boucles de dislocations...). Il existe deux modèles principaux pour expliquer la création de défauts par excitations électroniques intenses consécutive à une irradiation par des particules de haute énergie [6] :

- le modèle de l'explosion coulombienne [8] : dans ce modèle, on considère que la particule incidente engendre un cylindre de matière fortement ionisée. La répulsion coulombienne qui en résulte peut alors être décrite comme une explosion. En effet, les atomes ionisés sont éjectés avec une énergie de plusieurs dizaines d'eV, supérieure à l'énergie seuil de déplacement, et se retrouvent donc en position interstitielle. Dans ce cas, la trace serait la conséquence des nombreux déplacements induits par ces répulsions coulombiennes.
- le modèle de la pointe thermique [9] : dans ce modèle, on considère que la particule incidente éjecte des électrons de la cible. Ces électrons éjectés ont une température très importante de plusieurs milliers de degrés, et transfèrent leur énergie aux atomes de la cible, via le couplage électrons-phonons. Ce transfert d'énergie induit alors un échauffement important des atomes de la cible, provoquant une fusion, voire une sublimation. Finalement, une trempe ultra rapide (de l'ordre de  $10^{12}$  K.s<sup>-1</sup>) fige la structure du matériau, dans une configuration éloignée de l'équilibre thermodynamique (état amorphe, phase de haute température...).



### ***1.3. Interactions des différentes particules avec les matrices de stockage***

Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, les désintégrations  $\alpha$  et  $\beta$  affectent la matrice de confinement au travers des différentes interactions électroniques et balistiques. Les dégâts d'irradiation susceptibles d'être induits dans ces matériaux vont alors dépendre de la répartition entre l'énergie transférée sous forme d'excitations électroniques et celle transférée sous forme de collisions nucléaires. Nous allons considérer successivement les différents types de particules produites au cours du stockage des déchets.

#### *1.3.1. Les particules $\alpha$*

Les particules  $\alpha$  ( ${}^4_2\text{He}$ ) proviennent de la désintégration des actinides. Elles ont une énergie comprise entre 4,5 et 6 MeV et emportent avec elles 98 % de l'énergie totale d'une désintégration  $\alpha$ , le reste étant distribué entre les noyaux de recul et les photons  $\gamma$ . La plus grande partie de l'énergie de ces particules est dissipée selon des processus inélastiques d'ionisation et d'excitation électronique intervenant au cours de leur parcours dans la matrice (de 16 à 22  $\mu\text{m}$ ) [2,3]. Cependant, elle crée également une faible quantité de déplacements atomiques (une centaine) par chocs balistiques, avec le reste de son énergie qui est principalement dissipée en fin de parcours. Par conséquent, les particules  $\alpha$  créent des défauts atomiques (paires de Frenkel) relativement isolés le long de leur parcours. De plus, à la fin de celui-ci, la particule  $\alpha$  se transforme en atome d'hélium après capture de deux électrons. Ces atomes d'hélium peuvent alors diffuser et s'agréger sous forme de bulles s'ils sont en quantité suffisante, ce qui peut affecter les propriétés de la matrice de confinement [4,10,11].

#### *1.3.2. Les noyaux de recul $\alpha$*

Les noyaux de recul, provenant de la désintégration  $\alpha$  des actinides, possèdent une énergie cinétique de l'ordre de 100 keV. Cette énergie est beaucoup plus faible que celle de la particule  $\alpha$ , mais la forte masse de ces noyaux leur permet de créer 1000 à 2000 déplacements atomiques sur un très petit parcours, de 30 à 40 nm, en dissipant leur énergie essentiellement par chocs balistiques [2-4]. La haute densité des défauts atomiques associés aux déplacements induits est responsable des principales modifications structurales pouvant se produire dans les matrices de stockage, qu'il s'agisse de matrices vitreuses, céramiques ou vitrocéramiques (ces modifications sont détaillées ci-dessous dans les §2, 3 et 4).

#### *1.3.3. Les particules $\beta$ et les noyaux de recul $\beta$*

La décroissance radioactive des produits de fission génère des électrons (particules  $\beta$ ) de forte énergie (de l'ordre du MeV) qui peuvent parcourir jusqu'à quelques centaines de micromètres. De par leur faible masse par rapport aux noyaux, ces particules  $\beta$  génèrent peu de déplacements atomiques et perdent essentiellement leur énergie par ionisation ou par

excitation électronique du matériau. Cette dernière interaction peut produire un grand nombre de paires électron-trou et elle peut également conduire à des ruptures de liaisons ioniques et covalentes, à une diffusion renforcée et à des excitations électroniques localisées [2,3].

Les noyaux de recul  $\beta$ , également formés lors de la désintégration des produits de fission, possèdent une faible énergie de l'ordre de quelques eV. Ils n'engendrent donc pas ou peu de déplacements atomiques par collisions élastiques et dissipent leur énergie par vibrations atomiques [10].

#### 1.3.4. Le rayonnement $\gamma$

Les rayonnements  $\gamma$  produisent essentiellement des ionisations et des excitations électroniques au sein de la matrice mais peuvent aussi générer quelques déplacements atomiques par la radiolyse et par la génération d'électrons Compton<sup>2</sup> [10].

### 1.4. Les différentes techniques d'irradiation

Etant donné que les effets d'irradiation vont s'accumuler sur des milliers d'années, il est nécessaire d'étudier le comportement à long terme des matrices de confinement, afin de s'assurer de leur pérennité. Pour ce faire, différentes approches (analogues naturels, techniques d'irradiation interne ou externe accélérée) peuvent être utilisées :

- Il existe par exemple des verres et des minéraux naturels qui contiennent des noyaux  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  ainsi que les noyaux fils, issus de leurs désintégrations [2,3]. Les minéraux, en particulier, peuvent contenir de très grandes concentrations en uranium et en thorium (jusqu'à 30 % massiques dans le cas d'une structure de type pyrochlore [12]) et sont considérés comme de bons analogues naturels pour étudier les dégâts d'irradiation dans les céramiques envisagées pour le confinement des déchets nucléaires. Les verres naturels, en revanche, ne contiennent pas suffisamment d'uranium et de thorium (< 100 ppm) pour être utilisés comme des analogues naturels des verres nucléaires du point de vue de l'irradiation. Cependant et malgré cette faible concentration en uranium et en thorium, des traces de fission sont présentes en quantité suffisamment abondante dans ces verres naturels et peuvent donc être étudiées pour connaître les effets de recuit de ces traces. Les effets observés peuvent ensuite être applicables pour les verres nucléaires. Notons également que l'altération des verres naturels – et des verres archéologiques – fournit des renseignements précieux sur la durabilité chimique à long terme des verres nucléaires.
- Les effets des désintégrations  $\alpha$  ont été simulés en accéléré dans de nombreuses compositions de verres, céramiques et vitrocéramiques en incorporant des actinides à

---

<sup>2</sup> L'effet Compton résulte de l'interaction entre le photon incident  $\gamma$  et un électron faiblement lié à la cible (énergie de liaison faible devant l'énergie du photon incident). Le photon est alors uniquement dévié d'un angle  $\theta$  et transfère une partie de son énergie à l'électron qui est ensuite éjecté : c'est un électron Compton.

vie courte comme le  $^{238}\text{Pu}$  (période de décroissance radioactive de 87,7 années), ou le  $^{244}\text{Cm}$  (période de décroissance radioactive de 18,1 années) en quantité suffisamment importante pour atteindre des doses cumulées significatives de  $10^{18} - 10^{19} \alpha/\text{g}$ , et ce pendant des temps raisonnables à l'échelle des études en laboratoire (quelques années). Cette technique simule de façon représentative les effets simultanés des particules  $\alpha$  et des noyaux de recul qui sont attendus par accumulation au bout de très longues périodes de temps (100 à  $10^6$  années selon les matériaux étudiés). Cette méthode est devenue incontournable pour prédire, d'une façon la plus proche possible des conditions réelles, le comportement à long terme des matrices de stockage [2,3]. Cependant, à cause de l'utilisation d'éléments hautement radioactifs, elle requiert des équipements en cellules blindées (synthèse et caractérisation au cours du temps), qui rendent les caractérisations très onéreuses [13].

- Les irradiations externes sont plus fréquemment réalisées, avec des particules chargées (électrons, protons, particules  $\alpha$ , ions lourds) pour simuler les effets d'irradiation dans les verres et céramiques envisagés pour le confinement des déchets nucléaires. Cette technique demande généralement l'utilisation d'accélérateurs de particules qui permettent d'atteindre des doses très élevées en très peu de temps (quelques minutes). Cependant, l'analyse des résultats est assez difficile car les zones irradiées sont généralement très fines (de l'ordre de la centaine de nm) et situées uniquement au niveau de la surface des échantillons. C'est le cas notamment des irradiations aux ions lourds de faible énergie (Pb de 320 keV ou Au de 6,75 MeV par exemple) qui simulent les noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$ . Malgré tout, les irradiations par les particules  $\alpha$  simulent bien les dommages causés par l'hélium et les irradiations aux ions lourds représentent bien les dégâts provoqués par les noyaux de recul et restent donc des techniques très intéressantes. D'ailleurs, la réalisation simultanée de ces deux types d'irradiation externe permet de reproduire de façon satisfaisante les effets des désintégrations  $\alpha$ , afin d'étudier la contribution de la particule  $\alpha$  et celle du noyau de recul sur les caractéristiques et les propriétés du matériau étudié [2-4]. Quant aux irradiations aux électrons, elles sont généralement utilisées pour simuler les effets d'ionisation et d'excitation électronique provoqués par les particules  $\beta$  et les rayonnements  $\gamma$  (c'est le cas par exemple des études qui ont été réalisées sur des matrices développées pour le confinement du césium radioactif telle que la hollandite [10]).
- Une autre technique est l'irradiation aux neutrons qui peut être envisagée selon trois façons pour simuler les effets des désintégrations  $\alpha$ . La première correspond à la dissipation d'énergie de neutrons rapides par chocs élastiques, provoquant ainsi de nombreux déplacements atomiques. Cette technique permet de simuler de façon satisfaisante les dommages causés par les noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$  mais ne permet pas de simuler les effets liés à l'hélium. Une autre approche consiste à irradier un matériau contenant du bore par un flux de neutrons thermiques, ceci pouvant générer une particule  $\alpha$  ( $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ ). Dans ce cas, il est possible de former

de grandes quantités d'atomes d'hélium, mais cela ne permet pas de simuler les noyaux de recul. Enfin, la dernière approche correspond à la capture de neutrons thermiques par des radionucléides sélectionnés ( $^{235}\text{U}$ ) ce qui peut mener à des réactions de fission qui conduisent notamment à des déplacements atomiques en fin de parcours. Cependant, cette méthode ne permet pas de simuler de façon satisfaisante les dommages causés par les désintégrations  $\alpha$  car elle n'engendre pas un nombre de réactions de fission suffisamment conséquent pour provoquer d'importantes modifications de la structure du matériau [4].

- Une dernière technique, surtout utilisée dans le cadre de l'étude des matrices vitreuses, est l'irradiation gamma, qui utilise des sources  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{137}\text{Cs}$  et qui sert à simuler les effets des particules  $\beta$  et des rayonnements  $\gamma$ . L'avantage de ce type d'irradiation est la pénétration des rayonnements  $\gamma$  qui est suffisamment importante pour irradier l'échantillon de part en part, ce qui donne lieu à une simulation réaliste [2-4].

## 2. Effets d'irradiation dans les verres

De nombreuses études ont été menées sur différents types de verres afin d'évaluer leur résistance à l'irradiation. En particulier, les verres choisis pour le confinement des déchets nucléaires étant très majoritairement des verres à base de silice (contenant autour de 50 % molaires de  $\text{SiO}_2$ ), la plupart des études concernent des verres silicatés, du verre de silice pure aux verres nucléaires complexes contenant plus de 40 oxydes, en passant par des verres borosilicatés simples à quelques oxydes. Cette partie présente un résumé des principaux résultats, reportés dans la littérature, sur les effets des irradiations (auto-irradiation ou irradiation externe) sur les propriétés macroscopiques et les modifications structurales de ces différents verres.

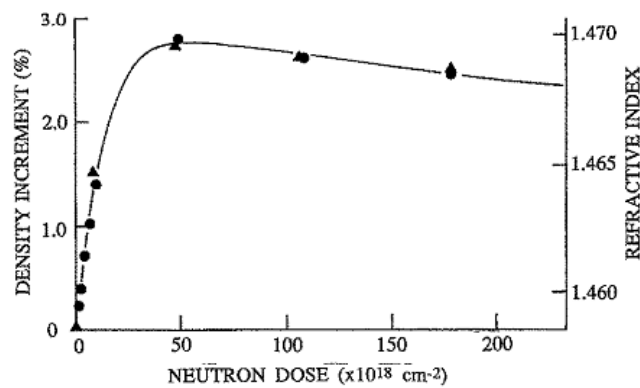
### 2.1. Effets d'irradiation dans le verre de silice $\text{SiO}_2$

#### 2.1.1. Effets macroscopiques de l'irradiation

De nombreux auteurs ont mis en évidence le fait que les irradiations (neutrons,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X, ions lourds) induisent des changements sur les propriétés physiques de la silice amorphe, en particulier sur sa densité [2]. Primak *et al.* furent les premiers à observer une densification et une augmentation de l'indice de réfraction de la silice amorphe irradiée sous un flux de neutrons rapides (Figure 1) [14]. Dans leur étude, la densité du verre de silice pure augmente d'environ 3 % à partir d'une fluence de  $5 \times 10^{19}$  neutrons/cm<sup>2</sup> pour atteindre une densité stable de 2,7 % supérieure à celle du verre non irradié pour une fluence d'environ  $4 \times 10^{20}$  neutrons/cm<sup>2</sup> (Figure 1) [2,15].

Une densification et une augmentation de l'indice de réfraction similaires ont été observées par de nombreux auteurs pour des verres de silice irradiés aux ions lourds et également pour

des verres de silice ayant subi des irradiations  $\beta$  ou  $\gamma$  [1,2,15]. Ainsi, il est apparu que les deux types d'interactions (nucléaires et électroniques) engendrent une augmentation de la densité de la silice amorphe, néanmoins avec une efficacité nettement supérieure pour les processus balistiques (interactions nucléaires) [2,15]. En effet, la saturation de la valeur de la densité est atteinte à partir de  $10^{24}$  eV/cm<sup>2</sup> pour une énergie transférée sous forme d'interaction nucléaire et à partir de  $6 \times 10^{26}$  eV/cm<sup>2</sup> pour une énergie transférée sous forme d'interaction électronique.

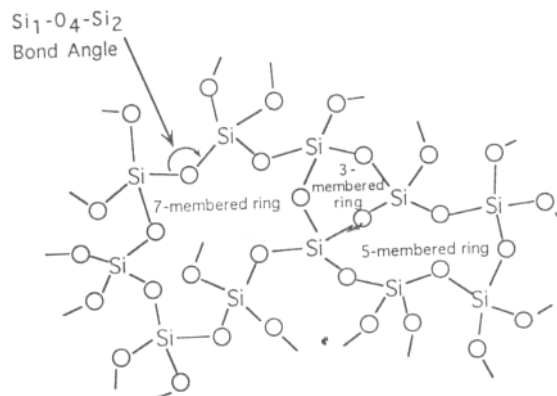


**Figure 1.** Variation de densité (en %) (ronds noirs) et variation d'indice de réfraction (triangles noirs) en fonction de la dose de neutrons dans un verre de silice irradié aux neutrons [14].

### 2.1.2. Modifications structurales sous irradiation

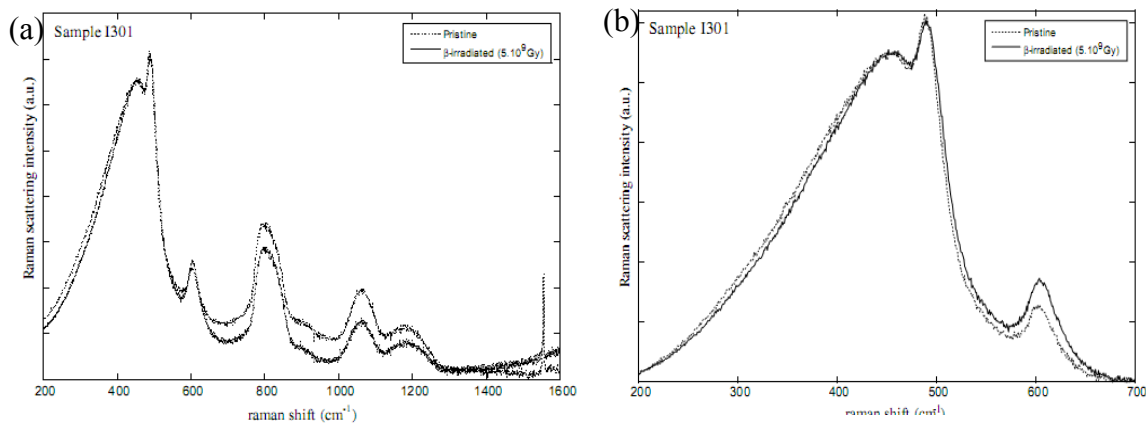
Les changements macroscopiques observés dans la silice amorphe irradiée (densification et augmentation de l'indice de réfraction) résultent de réarrangements structuraux au sein du réseau vitreux [15].

Afin de comprendre et de mettre en évidence ces modifications structurales, il est nécessaire de connaître au préalable la structure d'un verre de silice non irradié. Celui-ci est formé de tétraèdres SiO<sub>4</sub> qui sont connectés entre eux par les sommets pour former une structure en anneaux, chacun de ces anneaux contenant un nombre d'unités SiO<sub>4</sub> variable (Figure 2) [16]. Les atomes d'oxygène présents au sein du verre sont donc tous pontants et le réseau est totalement polymérisé et constitué d'unités SiO<sub>4</sub> Q<sup>4</sup>.



**Figure 2.** Schéma du réseau vitreux de la silice amorphe SiO<sub>2</sub> [16].

La structure de ce verre a été étudiée par spectroscopie Raman par Boizot *et al.*, avant et après irradiation aux électrons [17]. Les spectres Raman de ces deux verres (sain et irradié) sont présentés dans la Figure 3a. La large bande située à  $450\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration des liaisons Si-O-Si dans les anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [18-23]. Cette bande apporte plusieurs informations intéressantes : d'une part, il existe une corrélation inverse entre la fréquence de cette bande de vibration et l'angle Si-O-Si et d'autre part, sa largeur reflète la distribution de valeur des angles Si-O-Si [19,21]. Les bandes fines situées à  $490$  et  $602\text{ cm}^{-1}$  correspondent quant à elles aux vibrations associées aux anneaux respectivement constitués de 4 et 3 tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [17]. La bande située vers  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O tandis que les bandes situées à  $1060$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O. Finalement, une bande très fine située vers  $1550\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée soit aux molécules  $\text{O}_2$  de l'air détectées pendant l'acquisition du spectre Raman, soit à la présence d'oxygène moléculaire dissout dans la structure du verre [17].



**Figure 3.** (a) Spectres Raman d'un échantillon de silice amorphe sain et irradié aux électrons ( $5 \times 10^9$  Gy) dans la région  $200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . (b) Spectres Raman du verre sain et irradié après soustraction de la ligne de base, dans la région  $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  [17].

En étudiant les différences entre les spectres Raman obtenus avant et après irradiation aux électrons, Boizot *et al.* ont mis en évidence trois modifications. La première concerne le déplacement de la bande située à  $450\text{ cm}^{-1}$ , d'environ  $5\text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences. Ce déplacement est associé à une diminution de la valeur moyenne de l'angle Si-O-Si et à une diminution de la dispersion de ces valeurs. Ces diminutions sont généralement elles-mêmes associées à une diminution de la taille moyenne des anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans la structure du verre, comme indiqué plus haut. La deuxième modification correspond à l'augmentation de l'intensité de la bande située à  $602\text{ cm}^{-1}$ , associée à une augmentation du nombre d'anneaux à 3 tétraèdres  $\text{SiO}_4$  présents au sein du réseau vitreux et donc à une diminution des anneaux possédant plus de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (4,6,7...). Enfin, la dernière modification correspond à l'apparition d'un arrière plan de fluorescence autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , associé à la production de nombreux défauts pendant l'irradiation.

Ces observations sont similaires à celles réalisées par d'autres auteurs pour des irradiations aux neutrons [15] ou aux particules  $\alpha$  [24], mais sont néanmoins moins visibles dans les travaux de Boizot *et al.*. En effet, dans le cas des irradiations aux neutrons par exemple, la bande située à  $450 \text{ cm}^{-1}$  peut se déplacer de  $25 \text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences. Ceci confirme l'idée selon laquelle les interactions nucléaires conduisent à une concentration de défauts plus importante que celle obtenue avec les interactions électroniques. Cependant et malgré la différence observée entre les différents types d'irradiation, toutes ces études sont en accord et mettent en évidence une modification de la structure de la silice vitreuse sous irradiation, avec l'apparition d'un plus grand nombre d'anneaux avec peu de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (anneaux à 3 tétraèdres). D'après les différents auteurs, ce réarrangement structural serait à l'origine de la densification observée sous irradiation (voir §2.1.1) [15,17].

## 2.2. Effets d'irradiation dans les verres silicatés

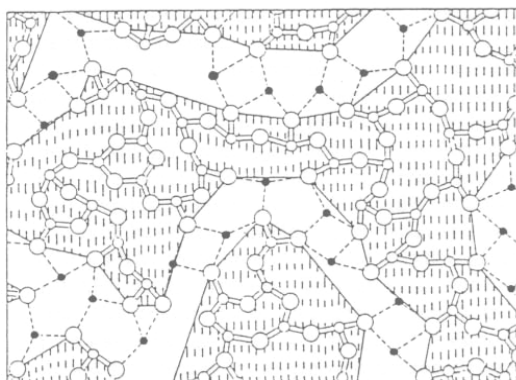
Concernant l'évolution de la densité sous irradiation, les verres de silicate d'alcalins présentent une évolution différente de celle du verre de silice pure. En effet, Arnold *et al.* ont mis en évidence le fait que des irradiations aux ions lourds réalisées sur un verre  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  ont pour conséquence une diminution de la densité à faible fluence, suivie d'une augmentation de la densité à plus haute fluence [2,25].

De plus, une modification importante a été observée par de nombreux auteurs concernant la migration des ions alcalins sous l'effet de l'irradiation [26-31]. En effet, des études, principalement réalisées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), ont montré que les ions alcalins ont tendance à migrer dans le verre lorsque ce dernier est irradié, en se déplaçant de la zone irradiée vers la zone non irradiée. Ce phénomène a été observé à la fois sous l'effet d'irradiations  $\beta$  [29,30] mais également sous l'effet d'irradiations aux ions lourds [26-28,31]. Pour les irradiations  $\beta$ , ce phénomène a été expliqué par une diffusion assistée par la création d'un champ électrique et pour les irradiations aux ions lourds, il s'agirait plutôt d'un mécanisme d'expulsion préférentielle des ions alcalins et d'une diffusion accrue tout le long de la zone d'implantation.

Cette migration des ions alcalins peut notamment induire des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation. En effet, en étudiant le verre  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  irradié aux ions Xe à 250 keV, He à 100 keV et Li à 50 et 200 keV à des fluences comprises entre  $5 \times 10^{15}$  et  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, Arnold *et al.* ont montré que la concentration en  $\text{Li}_2\text{O}$  dans le verre, initialement supérieure à celle de la zone d'immiscibilité, diminuait considérablement après irradiation [26]. La zone irradiée voyant sa nouvelle composition appartenir à la zone d'immiscibilité, des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation apparaissent alors après recuit à 500°C [26].

En outre, cette migration des ions alcalins est à l'origine des variations de densité observées en fonction de la fluence pour des irradiations aux ions lourds [2,25]. Dans un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2-\text{M}_2\text{O}$  (avec M = alcalin), les alcalins sont dits modificateurs de

réseau car ils s'insèrent dans le verre en créant des atomes d'oxygène non-pontants (NBO) et occupent des sites interstitiels du réseau ( $\text{Si-O-Si} + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-O}^- \text{Na}^+ + \text{Na}^+ \text{-O-Si}$ ). D'après le modèle de Greaves [32], il apparaît que la distribution de ces ions modificateurs est inhomogène au sein du réseau, avec des zones riches en modificateurs et des zones riches en formateurs (Figure 4). Lorsque ce type de verre est soumis à une irradiation aux ions lourds à faible fluence, des ruptures de liaisons Si-O-Si se produisent. Par conséquent, la structure se relaxe et la densité diminue. Cependant, à plus haute fluence, la migration des ions alcalins a eu lieu, les régions riches en modificateurs ont été altérées et deviennent alors des régions riches en formateurs de réseau. Les changements structuraux sont alors dominés par ces régions. Dans ce cas, les ruptures de liaison provoquées par les irradiations peuvent engendrer des mouvements des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , mouvements qui vont permettre la formation de nouvelles liaisons Si-O-Si entre tétraèdres. Le verre se comporte alors comme un verre de silice pure et ce processus mène ainsi à une augmentation de la densité du verre, jusqu'à saturation [33].



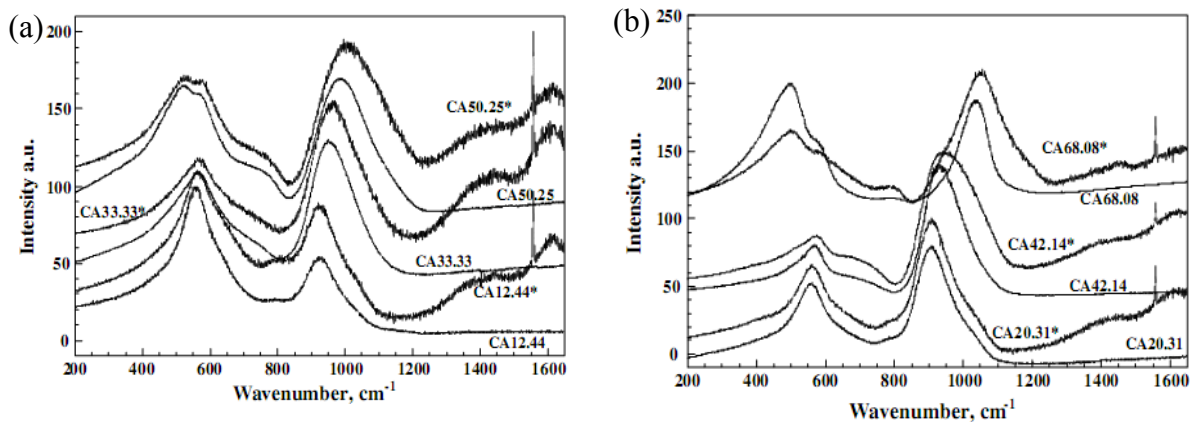
**Figure 4.** Schéma du réseau vitreux  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  proposé par Greaves (modèle du réseau continu aléatoire modifié). Les ronds noirs représentent les ions modificateurs de réseau [32].

D'autres études, plus récentes, ont montré que les ions alcalino-terreux migraient également sous l'effet des irradiations dans des systèmes légèrement plus complexes, du type  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [34]. En l'occurrence, Neuville *et al.* ont regardé la réponse sous irradiation aux électrons, par spectroscopie Raman et XANES au seuil K de l'aluminium, de verres à teneurs croissantes en  $\text{SiO}_2$  (de 11,82 à 68,30 % molaires) et à rapport  $R = \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  variable ( $R = 1$  ou  $3$ ). Les spectres Raman (Figures 5a et 5b) présentent une évolution similaire à celle observée pour la silice amorphe (Figure 3), signe d'une polymérisation du réseau vitreux, due dans ce cas à la migration des cations alcalino-terreux. En effet, il est possible d'observer un décalage vers les hautes fréquences de la bande située vers  $550 \text{ cm}^{-1}$ , associée à la vibration des liaisons T-O-T (avec  $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ), ce qui correspond à une diminution de la valeur moyenne de l'angle T-O-T. De plus, pour les fortes concentrations en  $\text{SiO}_2$  (50 et 68 % molaires), cette bande se sépare en deux composantes, l'une située à  $520 \text{ cm}^{-1}$  et correspondant aux vibrations des liaisons T-O localisées dans les régions totalement polymérisées, et l'autre située à  $570 \text{ cm}^{-1}$  et correspondant aux vibrations des liaisons T-O localisées dans les régions dépolymérisées. En comparant les verres avant et



après irradiation, Neuville *et al.* ont ainsi montré que la bande située à  $570\text{ cm}^{-1}$  voit son intensité chuter (bien visible sur la Figure 5b), ce qui implique une augmentation du degré de polymérisation du verre. Cette observation est d'ailleurs en accord avec l'étude de la zone des hautes fréquences. La large bande située entre  $900$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$ , associée à la vibration des tétraèdres  $\text{SiO}_4\text{ Q}^n$  (avec  $n$  le nombre d'atomes d'oxygène pontants) se décale vers les hautes fréquences sous irradiation. Sa déconvolution révèle une augmentation du rapport  $Q^3/Q^2$  ainsi qu'une augmentation de la proportion d'entités  $Q^4$ , ce qui signifie que le verre se polymérise sous irradiation aux électrons.

De plus, une bande très fine située vers  $1550\text{ cm}^{-1}$  peut être observée sur les verres après irradiation (Figures 5a et 5b). Cette bande est attribuée par Neuville *et al.* à la présence d'oxygène moléculaire, qui est une des conséquences caractéristiques d'une polymérisation ( $2\text{Si-O}^- \rightarrow \text{Si-O-Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) [34].



**Figure 5.** (a) Spectres Raman de verres irradiés aux électrons (\*) et non irradiés pour des teneurs en silice d'environ 12, 33 et 50 % molaires et un rapport  $R = \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ . (b) Spectre Raman de verres irradiés aux électrons (\*) et non irradiés pour des teneurs en silice d'environ 20, 42 et 68 % molaires et un rapport  $R = \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,57$  ou 3 [34].

Ainsi, il apparaît d'après les exemples précédents que la migration des cations modificateurs de réseau est le mécanisme prédominant qui se produit sous irradiation dans les verres de silicates alcalins et alcalino-terreux. Il est donc à l'origine de toutes les modifications observées, tant au niveau macroscopique (évolution de la densité) qu'au niveau structural (polymérisation du verre). Cependant, certains auteurs ont montré que la migration des cations alcalins et alcalino-terreux sous irradiation et les modifications structurales qui en découlent pouvaient être évitées dans certaines compositions. Par exemple, l'effet alcalin mixtes a tendance à diminuer cet effet de migration [35,36], mais aussi l'ajout de terres rares [37,38] ou encore d'éléments de transition comme le fer ou le chrome [39,40]. Chah *et al.* [41] ont également montré que l'ajout d'alumine au sein d'un verre de silicate d'alcalin et alcalino-terreux inhibe les effets de migration sous irradiation aux électrons des cations alcalins car ceux-ci sont piégés autour des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  afin de compenser leur excès de charge négative et ne jouent donc plus le rôle de modificateurs de réseau. Il est donc possible que les effets d'irradiation dans des verres plus complexes de type borosilicaté ou

aluminoborosilicaté soient différents de ceux observés dans ces verres simples, le rôle des cations alcalins et alcalino-terreux devenant lui-même plus complexe.

### **2.3. Effets d'irradiation dans les verres borosilicatés**

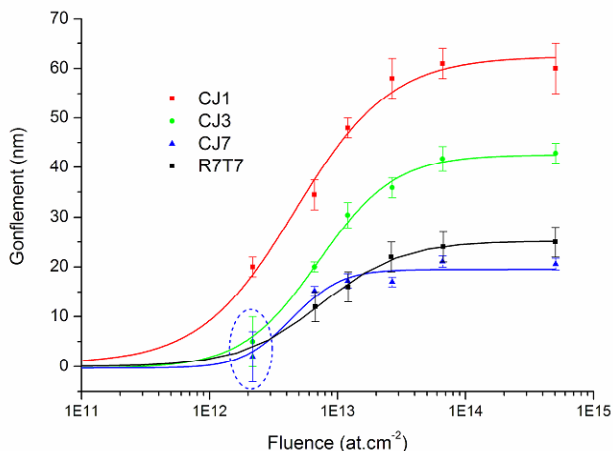
Dans la plupart des pays ayant opté pour le retraitement des combustibles usés, les déchets hautement radioactifs issus du retraitement de combustibles usés sont confinés dans des matrices vitreuses borosilicatées (à l'exception de la Russie qui développe des verres de phosphate) [3]. Le comportement sous irradiation de verres de compositions similaires (simples ou complexes) a donc été étudié par de nombreux auteurs afin de s'assurer de leur bonne tenue à l'auto-irradiation et par conséquent de confirmer leur intérêt pour ce type d'application.

#### *2.3.1. Effets macroscopiques de l'irradiation*

##### 2.3.1.1. Evolution de densité

Dans les verres borosilicatés, les différents types d'irradiations induisent des modifications des propriétés physiques du verre, comme sa densité ou encore sa dureté. En ce qui concerne l'évolution de la densité sous irradiation, elle est assez complexe. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (§ 2.2.), les cations alcalins et alcalino-terreux (modificateurs de réseau) ne sont pas forcément distribués de façon homogène dans la structure du réseau vitreux (Figure 4). Dans cette hypothèse, lorsque le verre est irradié, cette inhomogénéité génèrerait un effet mixte d'expansion dans les zones riches en cations modificateurs de réseau et de densification dans les zones riches en formateurs de réseau [2]. La densité finale du matériau dépendrait alors de la concentration en ions alcalins et alcalino-terreux contenue dans le verre. Ewing *et al.* ont montré que les verres borosilicatés possédant un ratio alcalin/Si élevé voient leur densité diminuer sous l'effet de l'auto-irradiation (dopage avec du  $^{244}\text{Cm}$ ) [4]. Le gonflement qui en découle varie en général de 0,4 à 1 % volumiques selon la composition [2,42]. Cependant, Manara *et al.* et Sato *et al.* ont observé un gonflement qui pouvait atteindre 50 % volumiques lorsque des bulles d'oxygène se forment sous irradiation aux électrons [43-45]. Ce cas est néanmoins un cas extrême qui est probablement dû à une forte radiolyse. Quant aux verres possédant un ratio alcalin/Si faible, ils adoptent le même comportement que la silice amorphe et ont tendance à se densifier sous irradiation (d'après des études de dynamique moléculaire) [4,46-49]. Dans tous les cas (expansion ou densification), la densité atteint un palier de saturation et cesse d'évoluer à partir d'environ  $2 \times 10^{18} \alpha/\text{g}$  [2].

Plus récemment, de Bonfils *et al.* ont étudié les variations de densité de verres borosilicatés simples et complexes (de type R7T7) irradiés à l'or en mode multi énergie (1-3,5-7 MeV)<sup>3</sup>, avec des mesures du gonflement par optique interférométrique (Figure 6) [5].



**Figure 6.** Mesures du gonflement des verres CJ1 (67,73 SiO<sub>2</sub> – 14,23 Na<sub>2</sub>O – 18,04 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CJ3 (61,16 SiO<sub>2</sub> – 12,85 Na<sub>2</sub>O – 16,29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,89 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,81 CaO), CJ7 (63,77 SiO<sub>2</sub> – 13,39 Na<sub>2</sub>O – 16,98 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,81 ZrO<sub>2</sub>) et R7T7 soumis à des implantations d'or (en mode multi énergie à 1-3,5-7 MeV) comprises entre  $2 \times 10^{12}$  et  $5,1 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> [5].

D'après la Figure 6, il apparaît que le gonflement de ces verres augmente avec la fluence d'irradiation et atteint un pallier de saturation à partir d'une fluence équivalente à  $10^{18}$  at/g, ce qui est en accord avec les autres résultats reportés dans la littérature. De plus, les auteurs mettent ici en évidence le rôle prédominant que joue la concentration en alcalins sur le gonflement. En effet, grâce à une étude menée par RMN-MAS <sup>11</sup>B, la quantité d'atomes de bore présents en coordinence 3 (BO<sub>3</sub>) et 4 (BO<sub>4</sub>) a été déterminée pour chacune des compositions de verre (CJ1, CJ3 et CJ7), afin d'en déduire la quantité d'ions sodium jouant le rôle de compensateurs de charge et ceux jouant le rôle de modificateurs de réseau. Ainsi, il est apparu que 63 % des cations Na<sup>+</sup> ont un rôle de modificateur pur dans le verre CJ1 contre 36 et 0 %, respectivement dans les verres CJ3 et CJ7. Le gonflement maximal atteint à saturation étant de 4 % pour le verre CJ1 contre 2 et 1 % respectivement pour les verres CJ3 et CJ7, le rôle des ions alcalins semble être confirmé. Dans cette étude, il apparaît également que la densité du verre R7T7 diminue sous irradiation de façon similaire au verre CJ7, c'est-à-dire que le gonflement observé est de l'ordre de 1 % [1,5].

La densité de verres R7T7 simplifiés dopés avec différents taux de <sup>244</sup>Cm a été étudiée par Peugeot *et al.* [50,51]. Ces auteurs ont montré que le gonflement de ces verres sature autour d'une valeur de 0,5 % à partir de  $2 \times 10^{18}$  at/g, et ce, quelle que soit la concentration en <sup>244</sup>Cm introduite dans le verre. Il n'y a donc pas d'effet du débit de dose. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec une autre étude de variation de densité sous irradiation réalisée sur le verre SON 68 (verre R7T7 inactif), également dopé avec du <sup>244</sup>Cm [52].

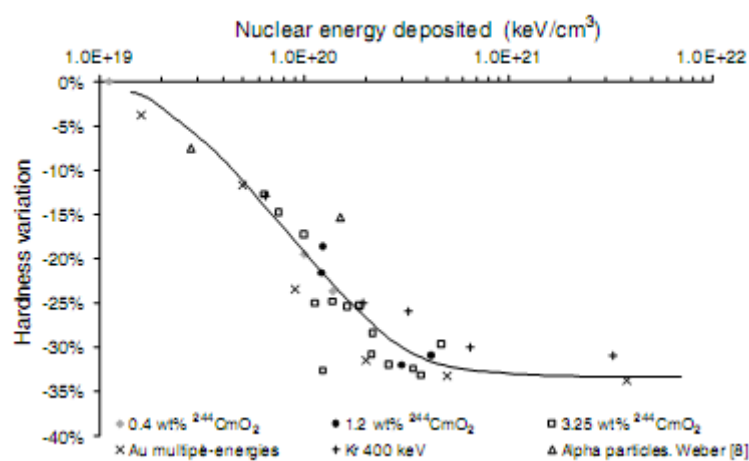
<sup>3</sup> L'irradiation à l'or en mode multi énergie permet d'obtenir un dépôt d'énergie nucléaire homogène sur l'ensemble de la profondeur irradiée (dans ce cas environ 2 μm) et d'étudier de façon pertinente la réponse du matériau à des chocs balistiques.

La comparaison des mesures de densité réalisées sur les verres dopés avec du  $^{244}\text{Cm}$  [50-52] et celles réalisées sur les verres irradiés aux ions lourds [1,5] révèle que la simulation des désintégrations  $\alpha$  par des irradiations aux ions lourds donne une bonne indication des variations de densité pouvant réellement se produire dans le colis de verre nucléaire, avec néanmoins une légère surévaluation du gonflement obtenu (gonflement de 0,5 % pour le verre R7T7 dopé avec du  $^{244}\text{Cm}$  contre 1 % pour le verre R7T7 irradié aux ions Au à 1-3,5-7 MeV). Peugeot *et al.* ont notamment mis en évidence que cette surévaluation n'était pas toujours observée et dépendait également de l'ion incident choisi pour réaliser les expériences d'irradiation externe [51].

Finalement, concernant les interactions à l'origine des évolutions de densité observées, les données reportées dans la littérature se contredisent. Certains auteurs comme Arnold *et al.* affirment que les changements de volume sont principalement dus à des processus d'ionisation [33], tandis que les résultats obtenus par de Bonfils *et al.*, où les interactions nucléaires sont prédominantes sur l'ensemble de la zone irradiée, tendent à prouver le contraire [5]. Ces différences d'interprétation se retrouvent également dans les explications concernant les changements de dureté ou encore les modifications structurales, ce qui met en évidence le fait que les raisons des évolutions observées restent encore mal comprises à ce jour.

### 2.3.1.2. Evolution de dureté

Concernant l'évolution de la dureté des verres borosilicatés sous irradiation, de nombreux auteurs ont mis en évidence une diminution significative variant de -25 à -35 % selon les compositions étudiées et le type d'irradiation réalisé (simulation par dynamique moléculaire, dopage, irradiation externe) [2,5,50,51].



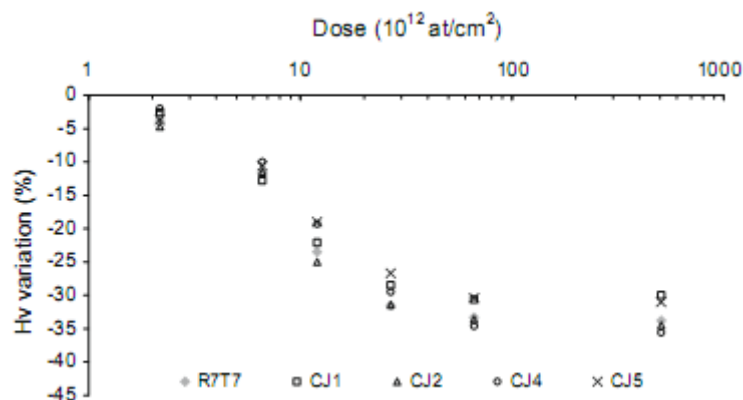
**Figure 7.** Variation de dureté d'un verre de type R7T7 dopé avec du  $^{244}\text{Cm}$  et irradié aux ions Au ou Kr en fonction de l'énergie nucléaire déposée [53].

Peugeot *et al.* ont étudié la dureté d'un verre nucléaire de type R7T7 dopé avec différentes concentrations en  $^{244}\text{Cm}$  ou irradié avec des ions lourds (Au en mode multi énergie à

1-3,5-7 MeV et Kr à 400 keV) [51,53]. Ces études ont montré que les verres dopés avec du  $^{244}\text{Cm}$  voient leur dureté diminuer avec l'augmentation du nombre de désintégrations  $\alpha$ , jusqu'à une stabilisation pour une dose de  $1,5 \times 10^{18} \alpha/\text{g}$  (Figure 7) [53]. A partir de cette dose, la dureté du verre possède une valeur de 30-35 % inférieure à celle de la dureté initiale, indépendamment de la concentration initiale en  $^{244}\text{Cm}$  incorporée. En ce qui concerne les verres irradiés aux ions lourds, l'évolution de leur dureté en fonction de la fluence est en accord avec les résultats obtenus sur les verres dopés, ce qui suggère d'une part que les irradiations externes aux ions lourds simulent correctement les effets balistiques des désintégrations  $\alpha$ , et d'autre part, que les variations de dureté observées sont principalement dues aux interactions nucléaires.

De plus, Peugeot *et al.* ont réalisé des irradiations à l'hélium sur cette même composition de verre (de type R7T7) afin de comparer les deux types d'irradiation externe (ions lourds et hélium) et d'évaluer les processus à l'origine de ces modifications de dureté. Ils ont ainsi montré que les verres irradiés à l'hélium ne présentent aucune modification de dureté, ce qui confirme l'idée selon laquelle les processus balistiques seraient principalement à l'origine des variations de dureté observées [53]. Ces déductions sont, cependant, en désaccord avec les résultats obtenus par Arnold *et al.* [25,54] et Abbas *et al.* [55] sur des verres borosilicatés irradiés avec des ions lourds et des ions légers et qui suggèrent que les changements de dureté observés dans la zone irradiée sont le résultat de processus électroniques.

De façon similaire aux études réalisées par Peugeot *et al.*, de Bonfils *et al.* ont mesuré les évolutions de dureté dans des verres borosilicatés simplifiés irradiés à l'or en mode multi énergie (1-3,5-7 MeV) [5,56]. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux de Peugeot *et al.* sur le verre R7T7, à savoir une diminution de la dureté avec l'augmentation de la dose d'irradiation jusqu'à une stabilisation située entre -30 et -35 % pour une fluence d'environ  $2 \times 10^{13} \text{ atomes}/\text{cm}^2$  (correspondant environ à  $10^{18} \alpha/\text{g}$ ).



**Figure 8.** Variation de dureté de verres borosilicatés simplifiés et du verre R7T7 en fonction de la dose d'irradiation [56].

Finalement, le bon accord observé entre les verres complexes et les verres simplifiés semble indiquer que les variations de dureté induites par les irradiations pourraient être

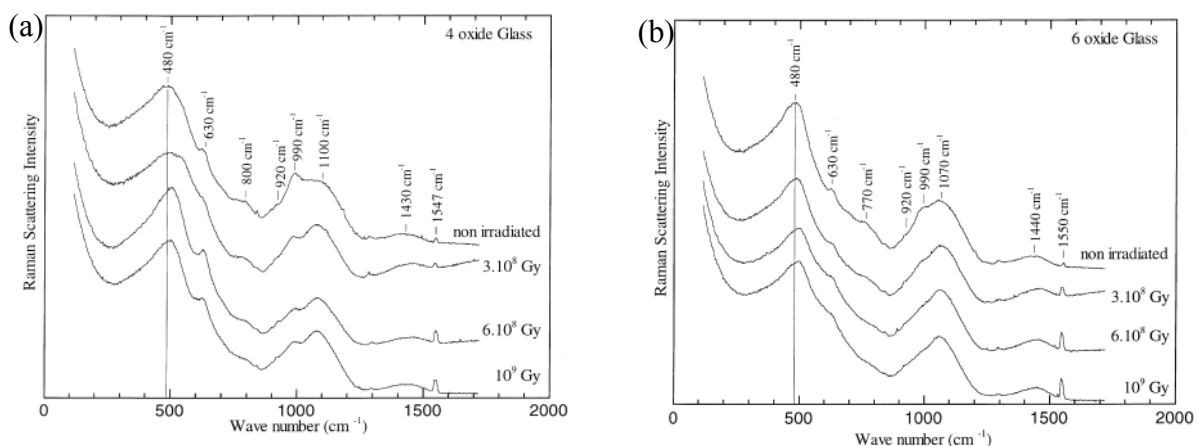
principalement dues à des modifications structurales de la base commune de tous ces verres, à savoir la base borosilicate de sodium.

### 2.3.2. Modifications structurales sous irradiation

#### 2.3.2.1. Modifications structurales induites par des processus électroniques

De nombreux auteurs ont étudié les évolutions structurales de verres borosilicatés irradiés aux électrons. Boizot *et al.* ont réalisé des études par spectroscopie Raman sur des verres à 4, 5 et 6 oxydes irradiés aux électrons [57]. Les spectres Raman obtenus présentent une allure similaire à ceux décrits en détails dans les § 2.1. et 2.2., avec néanmoins quelques bandes supplémentaires liées à la présence de bore dans la composition (Figures 9a et 9b). Notamment, la bande située à  $630\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration de groupes métaborates ou de paires  $\text{Si}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_7$  interconnectées dans un groupe structural de type danburite. La bande située à  $770\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes de vibration des anneaux borates à 6 membres avec une ou deux unités  $\text{BO}_4$  et la bande située à  $1440\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle associée aux vibrations d'élongation des liaisons B-O au sein des unités  $\text{BO}_3$  [57].

Après irradiation, les verres à 4, 5 et 6 oxydes présentent des évolutions structurales identiques (Figure 9a et 9b). Parmi les modifications observées, trois apparaissent très nettement. La première concerne la bande située à  $480\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration des liaisons Si-O-Si qui se décale de  $30\text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences à partir d'une dose de  $6 \times 10^8\text{ Gy}$ . Cette évolution est interprétée comme une diminution de l'angle moyen Si-O-Si pouvant correspondre à une diminution de la taille moyenne des anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



**Figure 9.** Evolution des spectres Raman en fonction de la dose d'irradiation  $\beta$  pour (a) un verre borosilicaté à 4 oxydes et (b) un verre aluminoborosilicaté à 6 oxydes [57].

La deuxième modification observée concerne l'augmentation de l'intensité de la bande située à  $1100\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^3$ , par rapport à celle située à  $990\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^2$ . Boizot *et al.* expliquent cette augmentation du rapport  $\text{Q}^3/\text{Q}^2$  par une polymérisation du réseau vitreux induite par la migration des ions sodium dont nous avons discuté précédemment (voir § 2.2.). Enfin, la dernière modification

observée est une augmentation de l'intensité de la bande située à  $1550\text{ cm}^{-1}$  correspondant à une concentration plus importante en  $\text{O}_2$  moléculaire dans le verre, également liée à la migration des ions sodium [57]. L'ensemble de ces résultats a été confirmé par d'autres études reportées dans la littérature [58,59].

De plus, une autre étude menée par RMN  $^{11}\text{B}$  et RMN  $^{27}\text{Al}$ , a permis de mettre en évidence une diminution des unités  $\text{BO}_4$  au profit des unités  $\text{BO}_3$  sous irradiation aux électrons ce qui a également été expliqué par la migration des ions sodium dans le verre [60]. Des analyses XPS ont d'ailleurs révélé une nette diminution de la concentration en sodium à la surface de la zone irradiée [60]. Cependant, l'aluminium ne voit pas son environnement modifié ce qui signifie que les ions alcalins qui servent de compensateurs de charge pour les unités  $\text{AlO}_4$  ne migrent pas, contrairement à ceux qui compensent la charge des unités  $\text{BO}_4$  [60].

Ainsi, l'ensemble de ces résultats tend à montrer plusieurs effets importants des interactions électroniques sur la structure des verres borosilicatés à savoir :

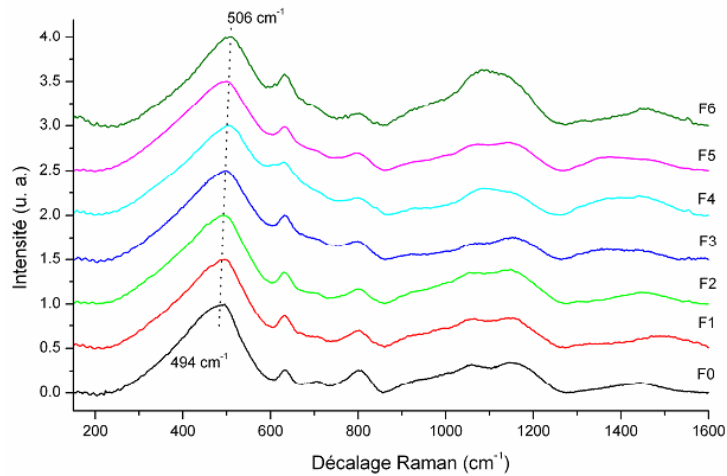
- Une migration des ions alcalins et alcalino-terreux qui semble être à l'origine des autres modifications observées. Les ions alcalins et alcalino-terreux qui auraient migré se situeraient alors dans des régions dépourvues de formateurs de réseau. Aucune évidence de ségrégation n'a cependant été montrée.
- Une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ .
- Une augmentation du degré de polymérisation du verre associée à une augmentation du rapport  $Q^3/Q^2$
- Une diminution de l'angle moyen Si-O-Si associée à une diminution de la taille moyenne des anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .
- Une augmentation de la concentration en  $\text{O}_2$  moléculaire dans le verre, associée à la polymérisation du réseau qui libère des atomes d'oxygène ( $2\text{Si-O}^- \rightarrow \text{Si-O-Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ).

Ces observations diffèrent, pour certaines, de celles faites sur des verres irradiés par des ions lourds et qui sont donc principalement soumis à des processus balistiques.

### 2.3.2.2. Modifications structurales induites par des processus balistiques

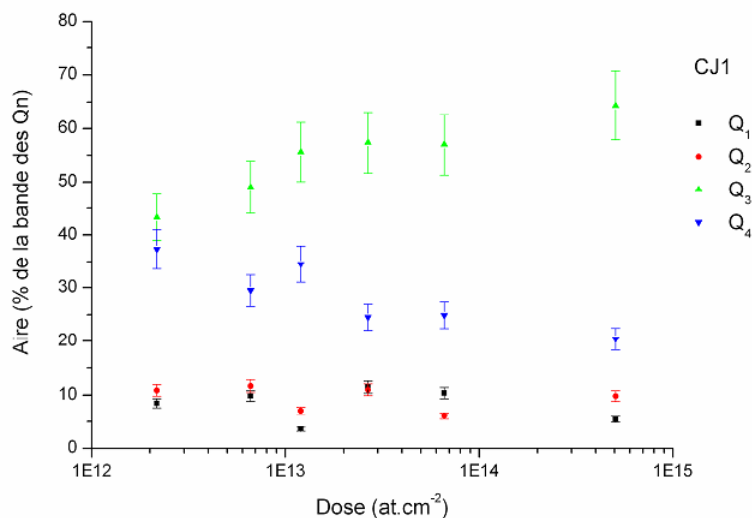
Les évolutions structurales de verres borosilicatés irradiés aux ions lourds ont également été étudiées par certains auteurs. En particulier, de Bonfils *et al.* [5,56] se sont intéressés à des verres borosilicatés simples et complexes (de type R7T7) irradiés à l'or en mode multi énergie (1-3,5-7 MeV). La Figure 10 présente les résultats obtenus par spectroscopie Raman pour un verre borosilicate de sodium à 3 oxydes (CJ1). Tout comme les études menées par Boizot *et al.* sur des verres borosilicatés irradiés aux électrons [57-60], les auteurs observent ici une évolution vers les hautes fréquences de la bande située autour de  $500\text{ cm}^{-1}$  et associée à la vibration des liaisons Si-O-Si, ce décalage traduisant une diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si. Comme nous l'avons vu précédemment, Boizot *et al.* ont associé cette diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si à une diminution de la taille moyenne des

anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , ce qui suggère une densification du réseau silicaté. Cependant, de Bonfils *et al.* ont constaté un gonflement et une diminution de dureté des verres sous irradiation (voir § 2.3.1.1 et 2.3.1.2), ce qui n'est pas en accord avec une possible densification.



**Figure 10.** Evolution du spectre Raman du verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation (irradiations à l'or multi énergie à 1-3,5-7 MeV) [5,56].

Selon McMillan *et al.* [19], l'augmentation de la teneur en alcalins dans un verre de silice induit une augmentation de la fréquence de vibration des liaisons Si-O-Si et d'après Matson *et al.* [61], le décalage haute fréquence de la position de cette bande est représentatif de la dépolymérisation du réseau silicaté. D'autres auteurs ont également mis en évidence des effets similaires, expérimentalement dans des verres borosilicate de sodium [62-64] ou par simulation par dynamique moléculaire dans des verres de silicate de sodium [65]. La diminution de l'angle moyen Si-O-Si peut donc également être corrélée à une dépolymérisation du réseau vitreux.

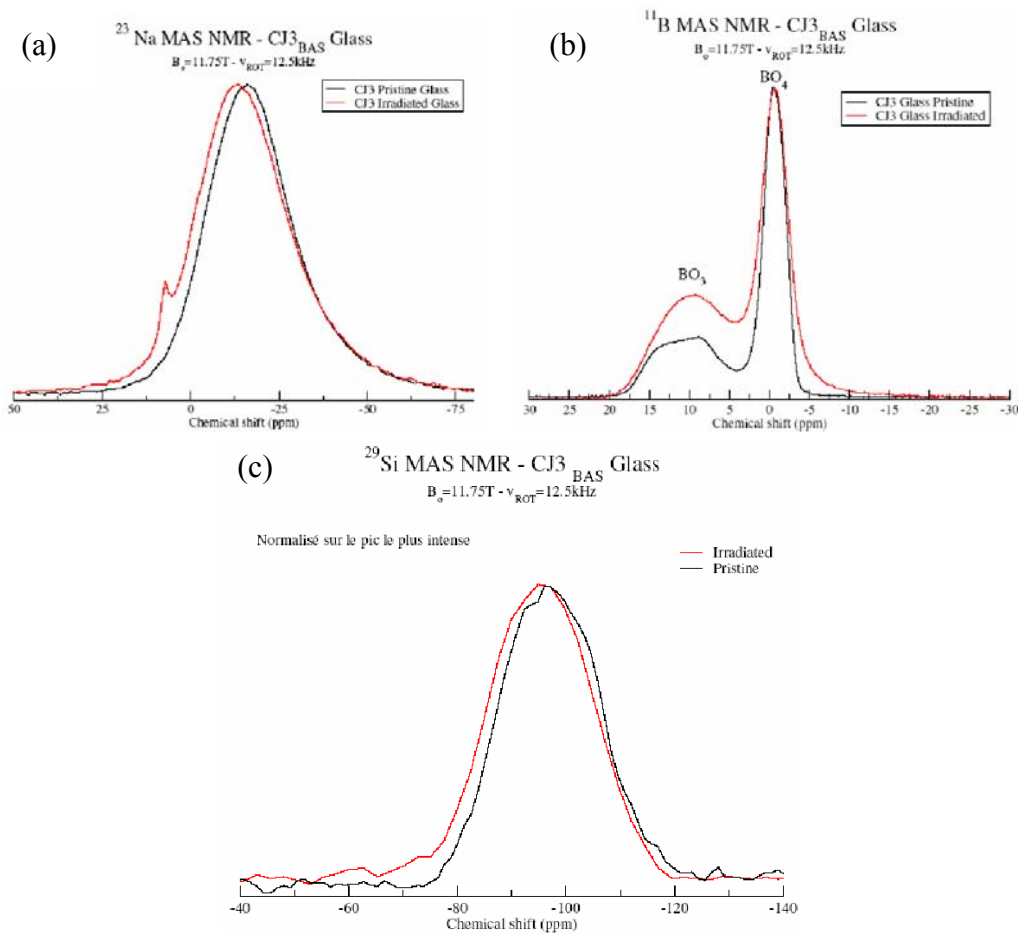


**Figure 11.** Evolution des entités  $\text{SiO}_4 Q^n$  dans le verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation (irradiations à l'or multi énergie 1-3,5-7 MeV) [5,56].



Concernant la large bande associée à la vibration des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ , de Bonfils *et al.* observent une augmentation du rapport  $\text{Q}^3/\text{Q}^4$  (Figure 11) qu'ils associent donc à une dépolymérisation du réseau vitreux. D'après les auteurs, la dépolymérisation serait induite par la transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  présentes au sein du verre en unités  $\text{BO}_3$ , ce qui libérerait ainsi des ions sodium et des NBOs ( $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3 + \text{NBO}$ ). Les ions  $\text{Na}^+$  libérés passeraient alors d'un rôle de compensateur de charge du bore à un rôle de modificateur de réseau, provoquant ainsi une dépolymérisation [5,56].

Des résultats similaires ont été obtenus par Peugeot *et al.* [66] sur une poudre d'un verre aluminoborosilicaté irradiée à l'or en mode multi énergie (1-3,5-7 MeV) et caractérisée par RMN MAS  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{29}\text{Si}$  (Figure 12). La Figure 12a, qui présente les spectres MAS  $^{23}\text{Na}$ , révèle un déplacement du signal d'environ -15 ppm après irradiation associé à diminution de la distance Na-O qui d'après Angeli *et al.* [67,68], pourrait provenir d'un changement de rôle d'une partie des ions  $\text{Na}^+$  qui passeraient de compensateurs de charge à modificateurs de réseau. Les spectres MAS  $^{11}\text{B}$  (Figure 12b) confirment cette idée et mettent clairement en évidence une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ , avec une conversion d'environ 17 % des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  après irradiation [66].



**Figure 12.** Spectres RMN MAS (a)  $^{23}\text{Na}$ , (b)  $^{11}\text{B}$  et (c)  $^{29}\text{Si}$  d'un verre aluminoborosilicaté avant (spectres noirs) et après (spectres rouges) irradiation à l'or en mode multi énergie à 1-3,5-7 MeV [61]. L'attribution du pic fin observé sur le spectre MAS  $^{23}\text{Na}$  du verre après irradiation n'a pas été réalisée.

Quant aux spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figure 12c), ils présentent un déplacement du signal vers les valeurs moins négatives de déplacement chimique, qui peut être associé à une légère dépolymérisation du réseau silicaté.

Ainsi, les résultats de ces différents auteurs [5,56,62-66] se recoupent et la dépolymérisation mise en évidence dans ces travaux est cohérente avec le gonflement et la diminution de dureté observés sous irradiation. En effet, l'augmentation d'entité  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^3$  conduit à un accroissement du nombre de points faibles dans le réseau ce qui favorise les déformations par écoulement visqueux.

Cependant, ces résultats sont en désaccord avec ceux reportés dans la littérature pour les verres borosilicatés irradiés aux électrons (voir § 2.3.2.1). D'ailleurs, pour la bande fine située à  $1550 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 10), de Bonfils *et al.* l'attribuent uniquement aux modes d'élongation de l'oxygène de l'air et non pas à la présence d'oxygène moléculaire dans le verre comme l'ont fait Boizot *et al.* [57-60].

De plus, de Bonfils *et al.* [5] ont également irradié des verres aux ions légers (He) afin d'étudier les changements microstructuraux associés aux pertes d'énergie par processus électroniques. Ils ont ainsi montré que la bande de vibration des liaisons Si-O-Si située vers  $500 \text{ cm}^{-1}$  n'évoluait pas sous irradiation à l'hélium ce qui met en évidence le fait que les effets observés plus haut sont uniquement attribuables aux pertes d'énergie par effets balistiques.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats tend à montrer plusieurs effets importants des interactions nucléaires à savoir :

- Une transformation  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  qui induit une libération et une migration des ions alcalins.
- Une modification du rôle des ions alcalins qui passent de compensateurs de charge des unités  $\text{BO}_4$  à modificateurs de réseau, ce qui a également été mis en évidence par dynamique moléculaire [69].
- Une dépolymérisation du réseau vitreux associée à une augmentation du rapport  $\text{Q}^3/\text{Q}^4$ .
- Une diminution de l'angle moyen Si-O-Si associée à la dépolymérisation du réseau vitreux.

Des effets différents de ceux observés pour les irradiations aux électrons apparaissent donc, principalement en ce qui concerne le degré de polymérisation du réseau vitreux. En effet, dans le cas des irradiations aux électrons ou aux ions légers (processus électroniques essentiellement), la plupart des études mettent en évidence le fait que le verre se polymérise avec l'augmentation de la dose d'irradiation (augmentation du rapport  $\text{Q}^3/\text{Q}^2$ ). Néanmoins, certains auteurs comme de Bonfils *et al.* n'ont pas observé ces évolutions pour des irradiations aux ions He [5]. Dans le cas des irradiations aux ions lourds (processus balistiques essentiellement), la plupart des études montrent que le verre se dépolymérise avec l'augmentation de la dose d'implantation. De plus, l'interprétation de la région des basses fréquences sur les spectres Raman est souvent confuse. Pour les deux types d'irradiation

(électrons, ions lourds), les bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O-Si se décalent toujours vers les hautes fréquences après irradiation, mais les interprétations de ce déplacement diffèrent selon les auteurs, qui l'associent soit à une densification (dans le cas des irradiations aux électrons) soit à un gonflement et à une dépolymérisation (dans le cas des irradiations aux ions lourds). Les origines des modifications structurales observées par spectroscopie Raman ne sont donc pas toujours très claires. Cependant et malgré certaines évolutions qui ne sont pas encore très bien comprises, cette étude bibliographique nous a permis de montrer que les irradiations aux électrons et les irradiations aux ions lourds n'induisent pas les mêmes modifications structurales et ne sont clairement pas équivalentes en terme d'état final du matériau. Les auteurs doivent donc veiller à bien choisir leurs expériences d'irradiation en fonction de l'objet de leur étude. En particulier, dans notre cas, nous nous intéressons aux effets des actinides, sources majeures de désintégrations  $\alpha$ . Etant donné que nous avons vu que les processus balistiques (qui proviennent essentiellement des noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$ ) étaient les principaux responsables des différentes modifications observées pour les verres (macroscopiques, structurales), il semble logique de choisir des irradiations aux ions lourds pour essayer de les simuler. Pour les mêmes raisons, nous avons également choisi d'étudier l'effet d'irradiation aux ions lourds sur notre céramique et nos échantillons de vitrocéramique.

### 3. Effets d'irradiation dans les apatites

Bien que le verre soit le principal matériau utilisé à l'heure actuelle pour confiner les déchets nucléaires, certains pays comme la France, la Russie, le Japon et les Etats-Unis ont envisagé d'autres alternatives à la matrice vitreuse borosilicatée (ou phosphatée dans le cas de la Russie). La grande majorité de ces alternatives consiste en l'utilisation de céramiques très stables chimiquement, dans lesquelles les radionucléides peuvent être incorporés par substitution dans la structure cristalline [3]. C'est le cas des matrices développées pour le confinement spécifique de l'iode (apatite), du césium (hollandite) et des actinides (zirconolite, pyrochlore, apatite, monazite) [3,4].

Un des points critiques sur l'utilisation de ces matrices céramiques concerne leur comportement sous irradiation. En particulier, des transformations de l'état cristallin à l'état amorphe (métamictisation) peuvent se produire sous l'impact des désintégrations  $\alpha$  des actinides et peuvent induire des modifications significatives de la structure et des propriétés du matériau [3]. Dans cette étude bibliographique, nous nous intéressons à une phase cristalline envisagée pour le confinement spécifique des actinides, la phase apatite silico-phosphatée riche en terres rares (TR) et en alcalino-terreux (M), de composition  $M_{4-x}TR_{6+x}(SiO_4)_{6-y}(PO_4)_yO_2$  (voir le chapitre 1 de la partie A pour plus de précisions sur la structure des phases apatite). Ce type de phase a notamment été observé dans le réacteur naturel d'Oklo au Gabon, présentant un enrichissement significatif en  $^{235}U$  (provenant de la désintégration du  $^{239}Pu$ ) et une concentration élevée en produits de fission, malgré un âge d'environ deux milliards d'années [3,70]. Ces apatites naturelles possèdent généralement un

état hautement cristallin, cependant, une amorphisation partielle a pu être observée dans certaines compositions riches en terres rares, silice et thorium. Les effets d'irradiation dans ces phases apatite ont donc été intensivement étudiés par dopage en éléments radioactifs à vie courte ( $^{244}\text{Cm}$ ) ou par irradiation externe ( $\alpha$ , ions lourds, électrons). Les résultats reportés dans la littérature sont présentés dans cette partie, en s'intéressant principalement aux apatites purement silicatées car ce sont elles qui sont susceptibles de cristalliser dans nos verres (voir partie A de la thèse).

### 3.1. Les changements de volume

Les changements de volume des phases céramiques induits sous irradiation sont la résultante de différents effets :

- Le volume de la maille du réseau cristallin peut augmenter avec la dose cumulée à cause de l'accumulation de défauts ponctuels.
- Les défauts étendus induits par l'irradiation telles que les dislocations, les bulles de gaz ou encore les microfissures peuvent également provoquer un changement de volume.
- Enfin, sous irradiation, les céramiques telles que les apatites peuvent s'amorphiser partiellement ou totalement. La phase amorphe étant beaucoup moins dense que la phase cristalline initiale, son volume augmente.

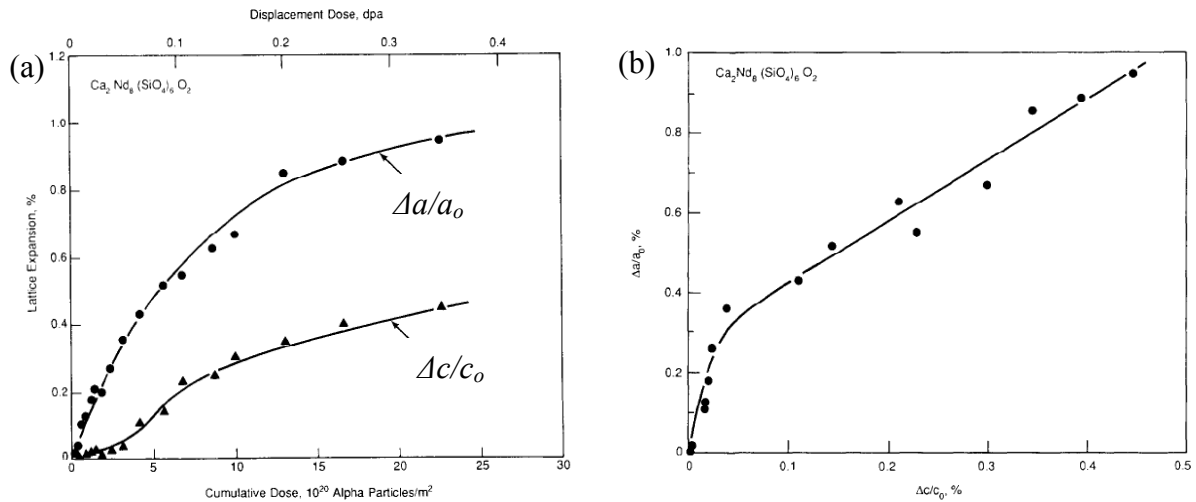
En général, les principaux problèmes qui peuvent découler de ces changements de volume des céramiques sont des contraintes internes élevées qui peuvent elles-mêmes générer des microfissurations et conduire à des taux de dissolution accrus (augmentation de la cinétique globale de lixiviation en raison de l'augmentation de la surface spécifique du matériau). De plus, les phénomènes d'amorphisation peuvent affecter les liaisons atomiques et la coordinence locale qui sont autant de facteurs qui peuvent également impacter le taux de relâchement des radionucléides dans l'environnement [3].

#### 3.1.1. Evolution du volume de la maille

Dans de nombreux matériaux céramiques, l'accumulation de défauts ponctuels dans la structure (tant que la céramique n'est pas amorphisée) induit une augmentation du volume de la maille avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Cet effet a été largement étudié par Weber *et al.* pour une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , irradiée avec des particules  $\alpha$  (provenant d'une source  $^{238}\text{PuO}_2$ ) [71,72], des ions lourds (Ar de 3 MeV) [72] ou encore dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$  [72,73].

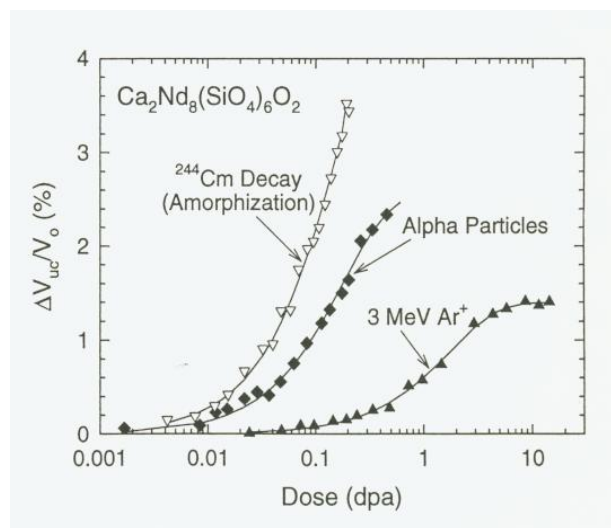
La céramique apatite irradiée avec des particules  $\alpha$  met en évidence un comportement anisotrope de l'expansion du réseau comme le montre la Figure 13a. Dans cette étude, Weber *et al.* révèlent que l'expansion du réseau peut être jusqu'à deux fois plus importante

selon l'axe  $a$  comparé à l'expansion selon l'axe  $c$  [71]. Les auteurs montrent également l'existence d'une relation quasi-linéaire entre  $\Delta a/a_0$  et  $\Delta c/c_0$  (Figure 13b). De plus, les Figures 13a et 13b suggèrent l'existence d'une période d'incubation avant le début d'une expansion significative selon l'axe  $c$ , ce qui signifie que l'expansion du réseau résulte de l'accumulation de plusieurs types de défauts.



**Figure 13.** (a) Changement des paramètres de maille de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  en fonction de la dose d'irradiation  $\alpha$ . (b) Relation entre  $\Delta a/a_0$  et  $\Delta c/c_0$  ( $a_0$  et  $c_0$  sont les paramètres de maille caractéristiques de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  à température ambiante avec  $a_0 = 9,5291 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 7,0222 \text{ \AA}$ ) [71].

Cette expansion du volume de la maille ( $\Delta V_{uc}/V_0$ ) est également observée sur une céramique apatite dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$  et une autre irradiée aux ions Ar à 3 MeV (Figure 14) [3,72-74].



**Figure 14.** Expansion du volume de la maille  $\Delta V_{uc}/V_0$  ( $uc$  : unit cell,  $V_0$  : volume initial) de trois céramiques de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$ , irradiée avec des particules  $\alpha$  (à partir d'une source de  $^{238}\text{PuO}_2$ ) et irradiée aux ions Ar à 3 MeV. Il est intéressant de noter que dans le cas de la céramique dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$ , une amorphisation est observée, tandis que dans les céramiques soumises à des irradiations externes, aucune amorphisation n'est observée [3].

Cependant, Weber *et al.* [3] ont montré que l'amplitude de cette expansion du volume de la maille  $\Delta V_{uc}/V_0$  dépend des espèces irradiantes et de leurs pertes d'énergie sous forme

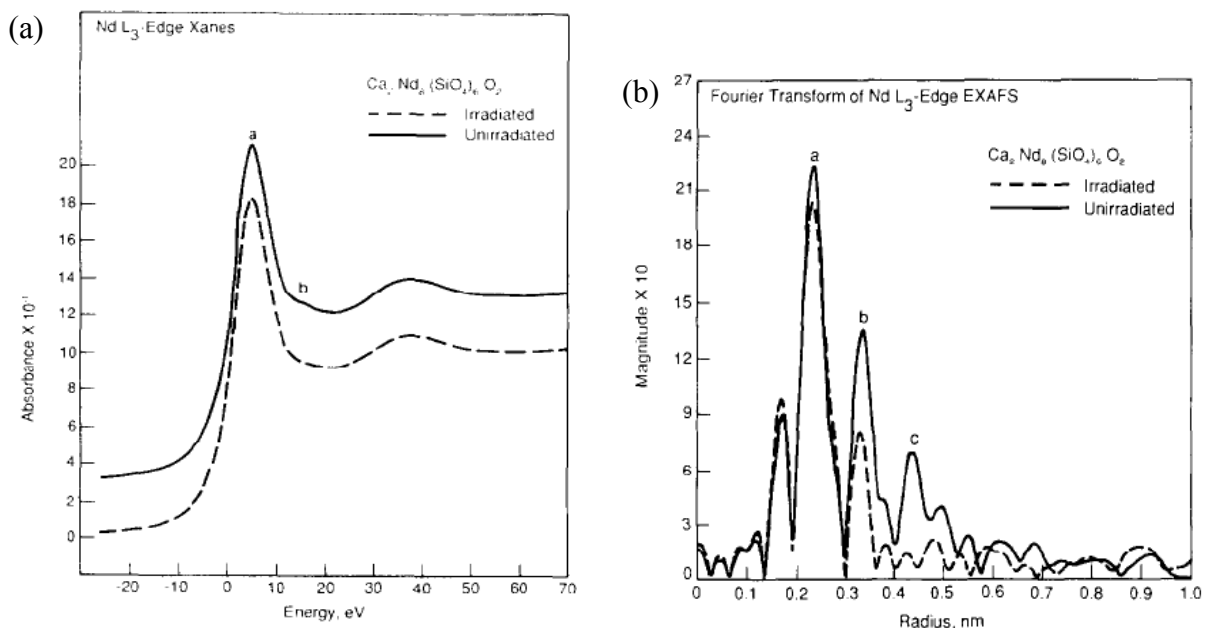
électronique et nucléaire. D'après la Figure 14, il semble que la majeure partie de l'expansion du volume de la maille soit due à des interactions électroniques.

De plus, il apparaît que l'expansion du volume de la maille  $\Delta V_{uc}/V_0$  suit un profil exponentiel avec la dose d'irradiation (Figure 14). Cette évolution caractéristique avec la dose  $D$  a été décrite par plusieurs modèles comme résultant de l'accumulation de défaut structuraux isolés, selon l'expression [3,75] :

$$\frac{\Delta V_{uc}}{V_0} = A_{uc} [1 - \exp(-B_{uc} D)] \quad (1)$$

Où  $A_{uc}$  est l'expansion du volume de la maille à saturation ( $uc$  : unit cell) et  $B_{uc}$  est une constante (par unité de dose) pour la recombinaison simultanée des défauts structuraux pendant l'irradiation.

Afin d'expliquer cette expansion du volume de la maille de l'apatite silicatée  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  au niveau structural local, Weber *et al.* ont réalisé une étude structurale au moyen des spectroscopies XANES et EXAFS au seuil  $L_3$  du néodyme (Figures 15a et 15b) [71]. L'absence de structure de diffusion multiple sur le spectre XANES de l'apatite irradiée (pic b sur la Figure 15a) révèle un réarrangement des proches voisins des ions  $\text{Nd}^{3+}$  (atomes d'oxygène) sous irradiation.



**Figure 15.** (a) Spectres XANES et (b) Spectres EXAFS, au seuil  $L_3$  du néodyme d'une céramique  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  non irradiée et irradiée avec des particules  $\alpha$  (à partir d'une source de  $^{238}\text{PuO}_2$ ) à une fluence de  $2,3 \times 10^{21} \text{ a/m}^2$  [71].

En ce qui concerne les spectres EXAFS (Figure 15b), ils apportent des informations supplémentaires. Le pic principal de la transformée de Fourier (pic a) est associé aux atomes d'oxygène situés autour des cations  $\text{Nd}^{3+}$  (les premiers voisins) et le léger épaulement présent à la droite de ce pic correspond aux distances  $\text{Nd}(4f)\text{-O}$  et  $\text{Nd}(6h)\text{-O}$  localisées dans le plan de

base (voir le chapitre 1 de la partie A pour le détail de la structure de l'apatite). Lorsque la céramique apatite est irradiée, cet épaulement s'accroît (Figure 15b) ce qui suggère une augmentation des valeurs des distances Nd-O. Weber *et al.* expliquent cette augmentation par la présence d'atomes en positions interstitielles créées sous irradiation et par la réorientation des tétraèdres SiO<sub>4</sub> dans le réseau. Ces modifications seraient alors à l'origine de l'expansion volumique observée et auraient un impact plus prononcé sur les liaisons associées aux sites 6h ( $\Delta a/a_0$ ) que sur celles associées aux sites 4f ( $\Delta c/c_0$ ), ce qui expliquerait l'anisotropie constatée.

Le deuxième pic le plus intense observé sur les spectres EXAFS (pic b, Figure 15b) correspond aux distances des cations Nd<sup>3+</sup> avec les seconds voisins, à savoir les distances Nd(4f)-Nd/Ca(4f) (parallèles à l'axe c) et les distances Nd(6h)-Si dans le plan de base. Après irradiation, la position de ce pic se décale légèrement vers les faibles valeurs de rayon ce qui suggère une contraction des distances entre le néodyme et ses seconds voisins. D'après Weber *et al.*, cette contraction pourrait expliquer l'expansion plus faible observée selon l'axe c (Figure 13a). De plus, la disparition de l'épaulement présent sur ce pic avant irradiation indique un degré de désordre plus important dans le plan de base. Enfin, aucune interprétation n'a découlé de l'observation du troisième pic (pic c) associé aux troisièmes voisins des cations Nd<sup>3+</sup>, car il n'a pas pu être détecté après irradiation [71]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ordre à grande distance est perdu ou fortement réduit.

Ainsi, Weber *et al.* ont étudié l'expansion du volume de la maille de l'apatite soumise à différents types d'irradiations et ont mis en évidence une augmentation du désordre local sous irradiation, qu'ils attribuent à la création de défauts interstitiels et à la réorientation des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. D'après plusieurs études reportées dans la littérature sur des apatites silicatées riches en terres rares (TR) et non irradiées (de type TR<sub>10-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), de tels défauts interstitiels pourraient facilement être formés à partir des O<sup>2-</sup> libres de la structure apatite [76-80]. De plus, ces études montrent que la présence de ces défauts induit une forte distorsion des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. Il est donc possible de penser que de tels défauts peuvent se former au cours des irradiations, et qu'ils peuvent être à l'origine des modifications structurales observées par Weber *et al.* [71].

Remarque : Il est intéressant de noter qu'à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur les défauts ponctuels paramagnétiques susceptibles de se former dans les apatites. Les seules informations structurales dont nous disposons sur l'effet des irradiations dans les apatites silicatées sont celles obtenues par Weber *et al.* et présentées ci-dessus [71].

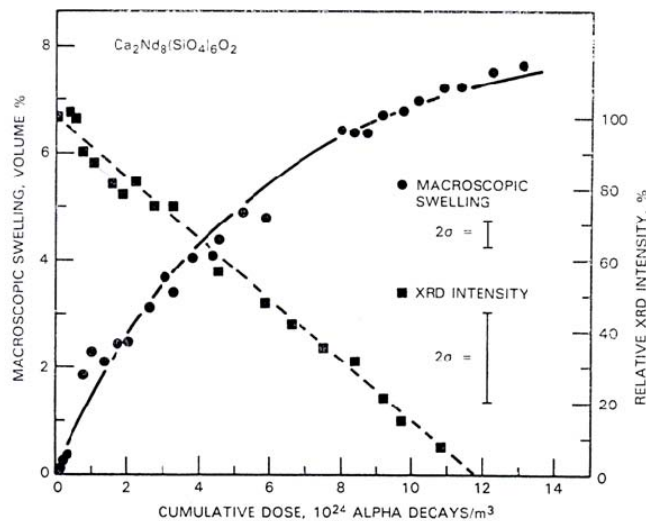
### 3.1.2. Evolution de la densité (gonflement macroscopique)

Dans les céramiques apatites soumises à des irradiations internes ou externes, un gonflement macroscopique est également observé [3]. Ce gonflement macroscopique,  $\Delta V_m/V_0$  (où  $V_0$  est le volume initial), est relié à la densité par l'expression :

$$\frac{\Delta V_m}{V_0} = -\frac{\Delta\rho/\rho_0}{1 + \Delta\rho/\rho_0} \quad (2)$$

Où  $\Delta\rho/\rho_0$  correspond à la variation relative de la densité du matériau ( $\rho_0$  est la densité initiale du matériau).

Le gonflement macroscopique  $\Delta V_m/V_0$  est généralement déterminé expérimentalement par des mesures de densité. De nombreux auteurs ont ainsi montré que la densité des apatites diminuait jusqu'à saturation avec l'augmentation de la dose d'irradiation, et que le gonflement macroscopique pouvait varier de 5 à 20 % volumiques suivant la composition [3]. Pour une apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$ , Weber *et al.* ont ainsi montré que le gonflement pouvait atteindre 8 % volumiques (Figure 16) [81]. Le gonflement est accompagné, dans ce cas, d'une amorphisation progressive, phénomène que nous allons détailler plus bas.

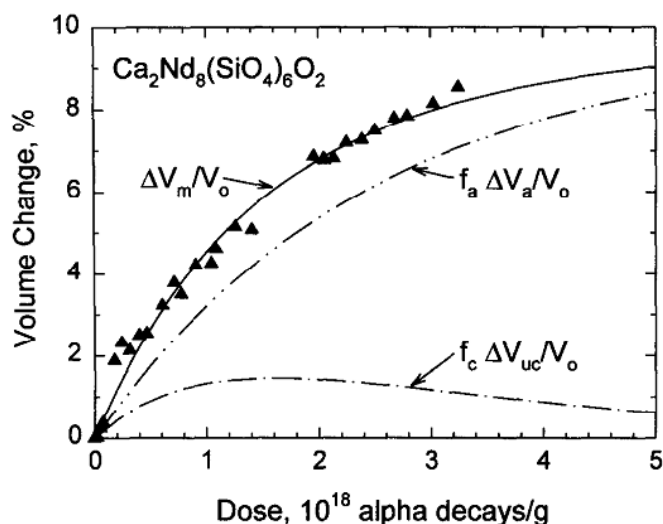


**Figure 16.** Amorphisation et gonflement de la phase apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$  à 1,2 % massiques en fonction de la dose  $\alpha$  cumulée [81].

Le gonflement macroscopique total de la phase apatite (déterminé par des mesures de densité) observé par Weber *et al.* est dû à différents phénomènes : l'expansion du volume de la maille, l'apparition de régions amorphes et de défauts étendus (ce dernier phénomène est généralement négligeable devant les parts du gonflement dues aux deux premiers phénomènes).

La Figure 17 présente la contribution de l'expansion du volume de la maille (déterminée par DRX) et celle de la diminution de la densité due à l'amorphisation sur le gonflement macroscopique total (le gonflement généré par l'amorphisation a été obtenu par différence) [74]. Il apparaît ainsi que la plus grande contribution du gonflement provient de la diminution de la densité provoquée par l'amorphisation de l'apatite céramique.





**Figure 17.** Contribution de l'expansion de volume de la maille et de la diminution de la densité (provoquée par l'amorphisation) sur le gonflement macroscopique total  $\Delta V_m/V_0$  de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$  en fonction de la dose  $\alpha$  cumulée.  $f_c$  est la fraction massique de phase cristalline,  $f_a$  est la fraction massique de phase amorphe,  $\Delta V_{uc}/V_0$  est la variation du volume de la maille de la phase cristalline et  $\Delta V_a/V_0$  correspond à la variation de volume associée à la phase amorphe [74].

### 3.2. L'amorphisation

En incorporant des actinides dans une structure de type apatite, ceux-ci se substituent aux terres rares et peuvent provoquer une amorphisation induite par les désintégrations  $\alpha$  [3,4,74,81,82]. En effet, les noyaux de recul  $\alpha$  provoquant un grand nombre de déplacements atomiques, en particulier pour les anions et les cations les plus mobiles, des défauts structuraux se créent (lacunes et interstitiels) et l'ordre à grande distance caractéristique de l'état cristallin n'est plus vérifié (Figure 16) [81]. La structure devient alors amorphe plus ou moins rapidement selon les paramètres d'irradiation et la température.

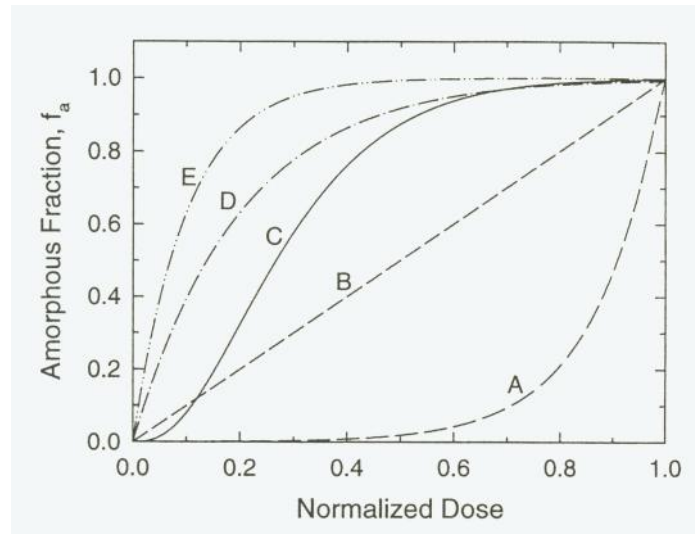
#### 3.2.1. Processus d'amorphisation

De manière générale, différents comportements ont été observés dans des matériaux céramiques susceptibles de s'amorphiser sous irradiation (Figure 18) [3,83,84]:

- L'amorphisation progressive due à une accumulation de défauts ponctuels (A). C'est le cas par exemple du quartz, de la coesite ou du carbure de silicium où l'amorphisation se produit de façon spontanée dès lors qu'une concentration critique de défauts ponctuels a été atteinte [3]. On parle alors d'amorphisation homogène. Ce modèle est le plus souvent observé dans le cas des irradiations aux électrons [83].
- L'amorphisation contrôlée aux interfaces (B). C'est le cas par exemple des intermétalliques.
- L'amorphisation par recouvrement de cascades (C). C'est le cas du zircon par exemple où le chevauchement de cascades de déplacements va créer une accumulation locale

d'une forte concentration de défauts qui va conduire à l'amorphisation. On parle alors d'amorphisation hétérogène. Pour ce modèle, un temps d'incubation apparaît pour les faibles doses d'irradiation (voir Figure 18), qui est lié à la nécessité de créer des dégâts localisés pour que l'effet du recouvrement des cascades de déplacements soit notable.

- L'amorphisation directe dans la cascade (D et E) (amorphisation hétérogène). Ce dernier cas est celui de l'apatite où l'amorphisation se produit directement dans une cascade de déplacements, sans nécessité de recouvrement des cascades (contrairement au cas précédent).



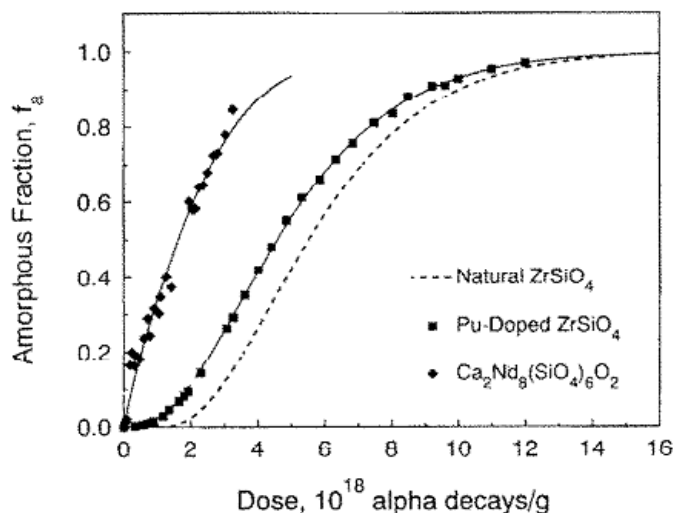
**Figure 18.** Fraction amorphe en fonction de la dose d'irradiation pour différents processus : (A) accumulation de défauts, (B) contrôle de l'interface, (C) recouvrement de cascades, (D) impact direct, (E) impact direct avec une cascade deux fois plus grande que dans (D) [3]. Pour tracer ces courbes, la fraction amorphe  $f_a$  est déterminée à partir de l'expression  $\Delta V_m/V_0 = f_c \cdot \Delta V_{uc}/V_0 + f_a \cdot \Delta V_a/V_0$  et en considérant que  $f_c = 1 - f_a$  ( $\Delta V_m/V_0$  correspond au gonflement macroscopique total,  $f_c$  est définie comme étant la fraction massique de phase cristalline,  $\Delta V_{uc}/V_0$  correspond à l'expansion du volume de la maille et  $\Delta V_a/V_0$  correspond à l'expansion due à la phase amorphisée).  $\Delta V_m/V_0$  est déterminé expérimentalement par des mesures de densité et  $\Delta V_{uc}/V_0$  est déterminé expérimentalement par analyse des diffractogrammes. Ainsi, en considérant que  $\Delta V_a/V_0$  est égal au gonflement maximal atteint à saturation (où tout le matériau est amorphe et donc  $f_c \cdot \Delta V_{uc}/V_0 = 0$ ), il est possible d'obtenir la valeur de  $f_a$ .

En effet, pour la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$ , Weber *et al.* ont montré que l'amorphisation suit le modèle d'impact direct (Figures 17(D) et 18) [74,85]. L'augmentation de la fraction amorphe  $f_a$  avec la dose  $D$  est donnée par l'expression :

$$f_a = 1 - \exp(-B_a D) \quad (3)$$

Où  $B_a$  est la quantité de matériau amorphe produit pour une désintégration  $\alpha$ . Ainsi, au cours de chaque événement de désintégration  $\alpha$ , le noyau de recul produit une cascade de déplacements atomiques très localisée qui, par accumulation de défauts dans cette cascade, peut provoquer l'amorphisation totale de la phase cristalline apatite [85]. Cependant, pour les plus fortes doses, la Figure 19 révèle que la fraction amorphe  $f_a$  de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$  dévie légèrement du comportement prédit par le modèle, ce qui suggère que d'autres mécanismes (processus d'accumulation de défauts ponctuels, recouvrement de cascade...) peuvent également contribuer, d'une manière collective, à l'ensemble du processus d'amorphisation de la phase.

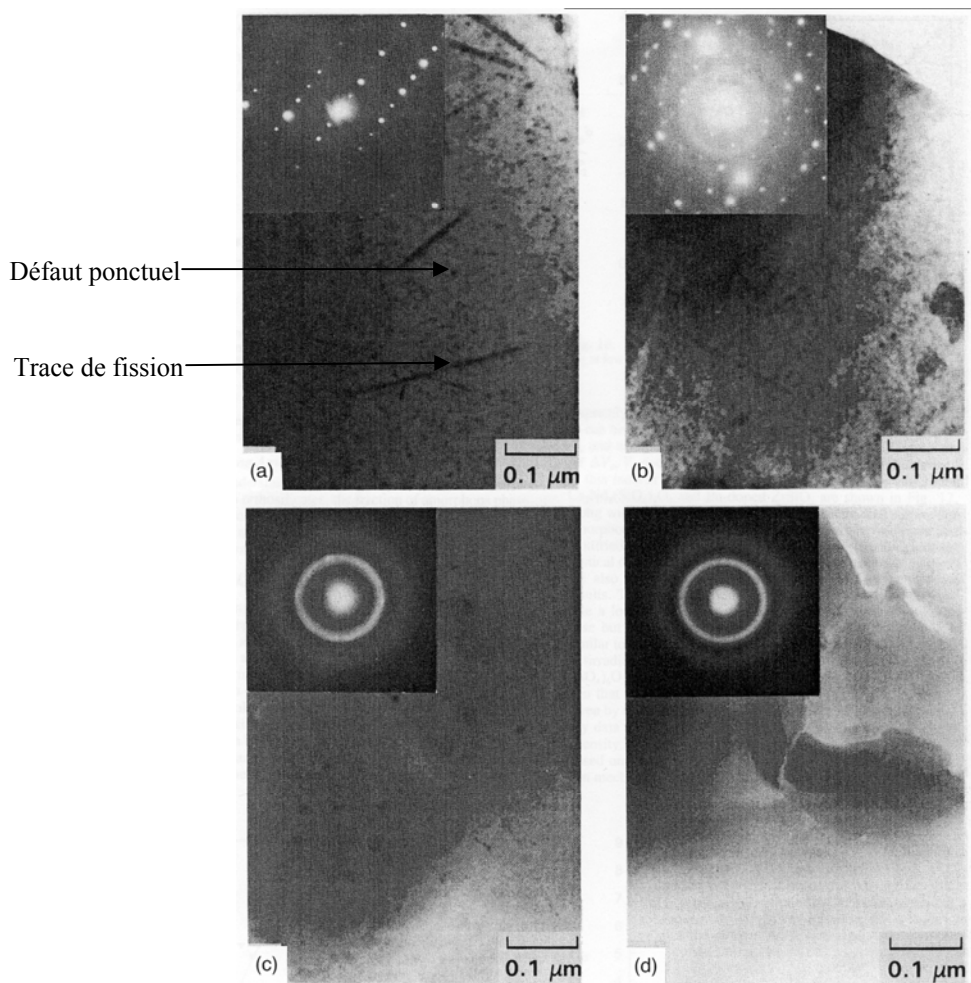


**Figure 19.** Fraction amorphe en fonction de la dose pour  $\text{ZrSiO}_4$  dopé au Pu,  $\text{ZrSiO}_4$  naturel et  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$  [85].

La nature hétérogène du processus d'amorphisation de l'apatite a été illustrée par Weber *et al.* par microscopie électronique en transmission haute résolution (Figure 20) [74]. Pour de faibles doses d'auto-irradiation ( $< 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$ , Figure 20a), l'apatite présente un état hautement cristallin comme le souligne le cliché de diffraction, avec cependant quelques défauts ponctuels (taches noires) et traces de fission qui semblent correspondre à des zones amorphes. Lorsque la dose augmente ( $> 1 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$ , Figure 20b), les régions amorphes sont beaucoup plus développées de telle sorte que les défauts ne sont plus distinguables individuellement. L'anneau de l'intensité diffusée associé à la présence d'un matériau amorphe devient alors visible sur le cliché de diffraction. Pour des doses encore plus importantes ( $2,02 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$ , Figure 20c), le matériau devient quasiment amorphe avec seulement quelques zones cristallines résiduelles. Enfin, pour une dose de  $2,55 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$  (figure 20d), l'apatite est totalement amorphe et aucune trace de cristallinité résiduelle n'est perceptible [74]. Grâce à leurs nombreuses études menées sur l'amorphisation de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$  [74,81,86], Weber *et al.* ont ainsi mis en évidence la dose nécessaire à l'amorphisation de cette phase à température ambiante, qui est de  $2,6 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$  (soit  $0,24 \text{ dpa}^4$ ).

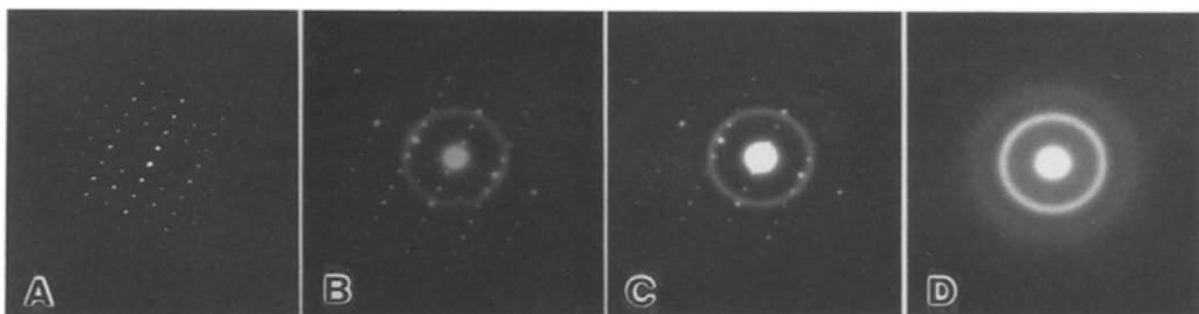
<sup>4</sup> Une des grandeurs utilisées pour quantifier l'impact des irradiations sur un matériau est le nombre de déplacements par atome (dpa). Le dpa représente la proportion d'atomes de la cible qui a été déplacée par les ions incidents. Un dpa de 1 indique que tous les atomes de la cible ont été déplacés au moins une fois. Il est

$$\text{calculé de la façon suivante : } dpa = \frac{10^8 * \text{atomes - déplacés} (l / \text{Angstrom} / \text{ion}) * \Phi (\text{ion} / \text{cm}^2)}{\frac{\mu (\text{g} / \text{cm}^3)}{M (\text{g} / \text{mol})} * N_A * Z (\text{nombre - d'atomes - par - maille})}$$



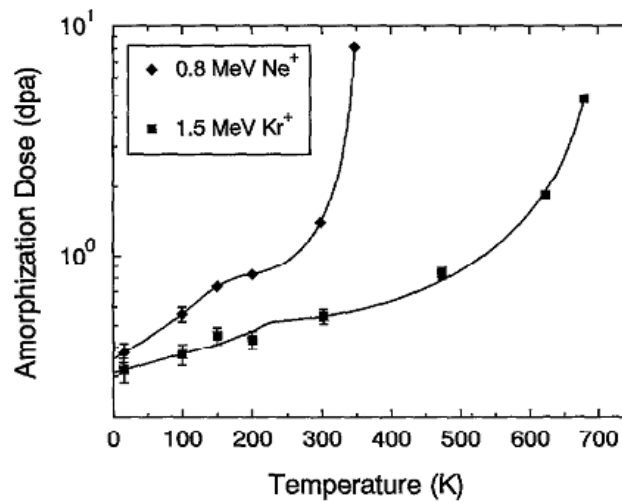
**Figure 20.** Clichés MET montrant les changements microstructuraux d'une céramique apatite de composition  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  dopée au  $^{244}Cm$  à 1,24% massiques pour différentes doses (à température ambiante) : a)  $0,76 \times 10^{18}$  a/g ; b)  $1,32 \times 10^{18}$  a/g ; c)  $2,02 \times 10^{18}$  a/g et d)  $2,55 \times 10^{18}$  a/g [74].

Cette dose est cependant supérieure lorsque la céramique apatite est irradiée au moyen d'ions lourds [87]. En particulier, Weber *et al.* ont montré que dans le cas d'une irradiation aux ions Kr à 1,5 MeV, la dose nécessaire à l'amorphisation est située entre 0,33 et 0,51 dpa (Figure 21). Cette dose critique d'amorphisation (la dose nécessaire pour amorphiser l'apatite) est d'ailleurs d'autant plus élevée que la masse de l'ion du faisceau est faible [82,87].



**Figure 21.** Clichés de diffraction électronique d'un monocristal d'apatite  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$  avant et après irradiation aux ions Kr à 1,5 MeV (à température ambiante) : (A) non irradié, (B) 0,22 dpa, (C) 0,33 dpa, (D) 0,51 dpa [87].

En effet, la Figure 22 montre que pour deux ions incidents différents, la dose critique d'amorphisation de l'apatite varie. En particulier, elle est plus élevée pour les irradiations aux ions  $\text{Ne}^+$ , qui ont une masse plus faible, comparativement aux irradiations aux ions  $\text{Kr}^+$ , qui ont une masse plus élevée.



**Figure 22.** Influence de la température sur la dose nécessaire (irradiation par des ions  $\text{Ne}^+$  et  $\text{Kr}^+$ ) à l'amorphisation complète (dose critique d'amorphisation) d'un monocristal d'apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [87].

Ceci peut se comprendre en considérant les interactions rayonnement-matière. En effet, lors d'une irradiation externe, les ions incidents vont subir un ralentissement qui est caractérisé par le pouvoir d'arrêt (ou perte d'énergie) qui comprend un terme électronique et un terme nucléaire, dont l'expression est :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} \quad (4)$$

Pour une énergie donnée, plus un ion est lourd, plus son pouvoir d'arrêt nucléaire ( $S_n = (dE/dx)_{\text{nucléaire}}$ ) est important et plus son pouvoir d'arrêt électronique ( $S_e = (dE/dx)_{\text{électronique}}$ ) est faible. Etant donné que la majeure partie des modifications structurales induites par irradiation provient des chocs balistiques (interaction nucléaire), un ion incident induira d'autant plus facilement l'amorphisation d'un matériau que son pouvoir d'arrêt nucléaire est important et donc que sa masse est élevée. Par ailleurs, Weber *et al.* [3] ont indiqué que l'effet de l'ion sur la dose critique d'amorphisation pourrait également être dû à des différences de distributions et de types de défauts formés dans les cascades de déplacements.

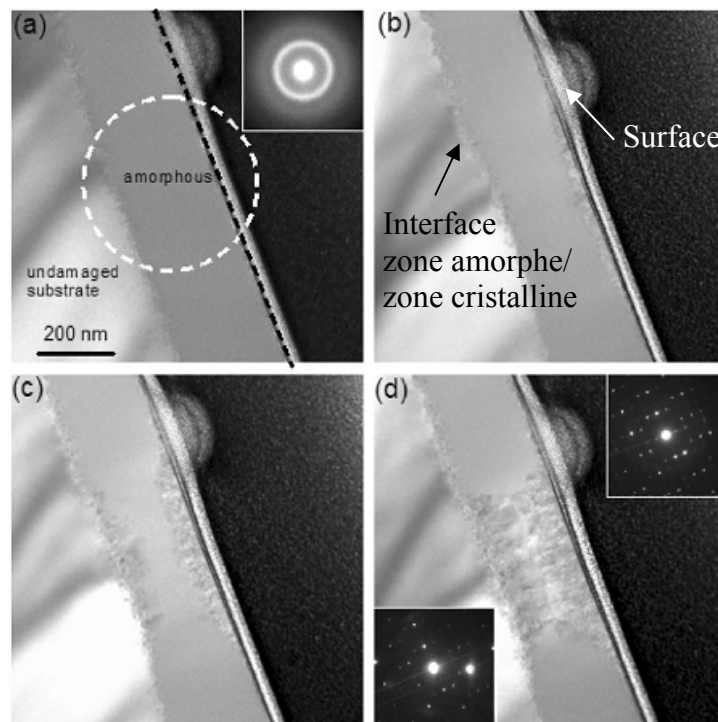
La masse de l'ion incident n'est pas le seul paramètre qui fait varier la valeur de la dose critique d'amorphisation. Parmi eux, nous pouvons citer l'énergie de l'ion incident (qui fait également varier le rapport  $S_n/S_e$ ) et la température de la cible. En effet, d'après la Figure 22 qui illustre l'effet de la température de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sur son amorphisation, il

apparaît que plus la température est élevée, plus la dose nécessaire à l'amorphisation est importante [87].

De plus, la dépendance en température évolue selon deux étapes (la pente de la courbe change avec la température). Dans la première étape (de 15 à 200 K), l'augmentation de la dose critique d'amorphisation est probablement associée à une recombinaison de paires de Frenkel proches dans la cascade tandis que dans la deuxième étape (au-delà de 200 K), l'augmentation de la dose critique d'amorphisation doit être associée à une augmentation de la mobilité des défauts sous irradiation. Enfin, au-delà d'une certaine température, il devient impossible d'amorphiser la phase apatite [87]. La structure apatite, portée à haute température, est donc capable d'éliminer les défauts créés par l'irradiation. De tels phénomènes peuvent également être observés avec des irradiations électroniques.

### 3.2.2. Effets de recuit

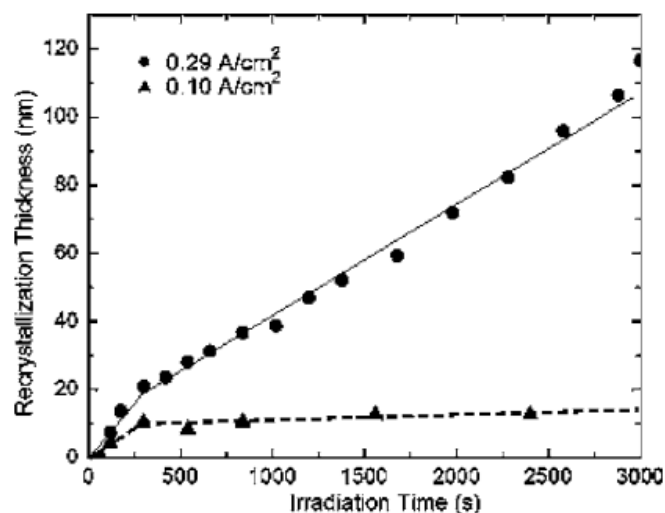
Plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence des phénomènes de recuit de défauts sous irradiation électronique dans des apatites préalablement amorphisées sous l'effet d'irradiations aux ions lourds [88-92]. Pour ce faire, les différents auteurs ont réalisé des irradiations externes aux électrons. Bae *et al.* [88] ont ainsi mis en évidence le fait que les irradiations aux électrons induisent la recristallisation d'une apatite amorphisée. La Figure 23 présente les effets qu'ils ont pu observer au MET dans une apatite  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  préalablement amorphisée [88].



**Figure 23.** Clichés MET présentant les changements structuraux dans un monocristal d'apatite  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  préalablement amorphisé (suite à une irradiation aux ions Au à 1 MeV) et soumis à une irradiation aux électrons : (a) 0 s, (b) 840 s ( $1,53 \times 10^{21}$  électrons/cm<sup>2</sup>), (c) 1980 s ( $3,60 \times 10^{21}$  électrons/cm<sup>2</sup>), (d) 3600 s ( $6,55 \times 10^{21}$  électrons/cm<sup>2</sup>). Le flux d'électrons a été fixé à  $0,29$  A/cm<sup>2</sup> ( $1,82 \times 10^{18}$  électrons/cm<sup>2</sup>s<sup>2</sup>) [88].

La zone amorphe avant irradiation est présentée dans la Figure 23a, avec un anneau d'intensité électronique diffusée caractéristique d'un matériau amorphe (sur le cliché de diffraction). La zone entourée en pointillés blancs correspond à la zone irradiée aux électrons. Après 840 s d'irradiation aux électrons (Figure 23b), une recristallisation est observée au niveau de la surface de l'échantillon et au niveau de l'interface zone amorphe/zone cristalline non irradiée. Puis, après 1980 s d'irradiation aux électrons (Figure 23c), cette recristallisation se propage dans la zone initialement amorphe, en se développant à partir des deux interfaces. Finalement, après 3600 s d'irradiation aux électrons (Figure 23d), toute la zone initialement amorphe est de nouveau cristallisée comme le témoigne le cliché de diffraction. De plus, ce cliché de diffraction est identique à celui de la zone qui n'a jamais été endommagée ce qui signifie que la nature de la recristallisation est épitaxiale. Bae *et al.* expliquent cet effet par le fait que la zone cristalline qui n'a jamais été endommagée servirait de matériau modèle lors du processus de recristallisation.

En outre, Bae *et al.* ont montré que ce processus de recristallisation se faisait en deux étapes, comme le souligne la Figure 24, qui présente l'épaisseur de la couche recristallisée (initialement amorphisée) en fonction du temps d'irradiation aux électrons, pour deux flux d'électrons différents et à température ambiante [88].

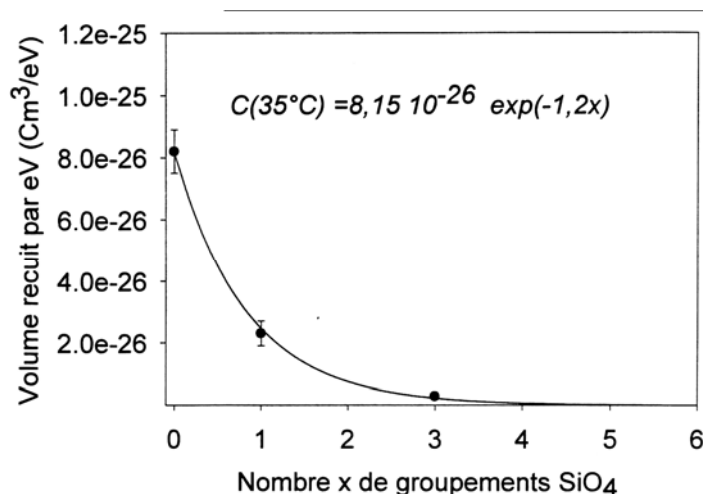


**Figure 24.** Transformation phase amorphe- phase cristalline d'un monocristal d'apatite  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  préalablement amorphisé (suite à une irradiation aux ions Au à 1 MeV) en fonction du temps d'irradiation aux électrons (à 200 keV) pour deux flux d'électrons différents (0,1 et 0,29 A/cm<sup>2</sup>) à température ambiante [88].

La première étape aux temps courts (première pente) correspond à une recristallisation très rapide, qui est associée, d'après Bae *et al.*, à un recuit des défauts accéléré par les électrons au niveau de la surface et de l'interface zone amorphe/zone cristalline. De plus, les auteurs soulignent que la présence du substrat non endommagé à l'interface zone amorphe/zone cristalline (Figures 23a et 23b) doit également jouer un rôle important pour la recristallisation rapide observée dans cette zone. La deuxième étape intervient dès lors que la plupart des défauts présents aux interfaces ont été recuits, et elle présente donc une recristallisation beaucoup moins rapide, qui va fortement dépendre du flux d'électrons (Figure 24).

La recristallisation totale dépend donc du flux d'électron, ce qui a également été observé par ces mêmes auteurs dans une autre étude [92]. Dans cette dernière, Bae *et al.* mettent également en évidence un effet de la température sur la recristallisation induite par l'irradiation aux électrons, à savoir qu'une irradiation aux électrons avec un flux faible pourra éventuellement induire une recristallisation si la température à laquelle l'expérience est réalisée est plus élevée.

D'autres auteurs ont étudié des phénomènes de recuit induits par des particules  $\alpha$  dans des échantillons de fluoroapatite phosphocalcique. Ouchani *et al.* [93] ont ainsi mis en évidence un phénomène de recuit des défauts à température ambiante sous irradiation avec des ions hélium dans des monocristaux partiellement endommagés par une irradiation de  $3 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> à 220 keV (simulant les défauts créés par les noyaux de reculs des désintégrations  $\alpha$ ). Le recuit des défauts provoque alors la recristallisation de l'apatite qui retrouve une structure cristalline intacte [94]. Cependant, ce phénomène de recuit par  $\alpha$  n'intervient pas pour toutes les apatites. Soulet *et al.* [95,96] ont étudié l'influence du nombre de groupements silicates par unité formulaire dans une structure fluoroapatite phosphosilicatée de composition  $\text{Ca}_{10-x}\text{TR}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) sur l'efficacité de ce phénomène de recuit<sup>5</sup> et il est apparu que ce paramètre est déterminant comme le montre la Figure 25.



**Figure 25.** Evolution des volumes recuits par eV (voir note de bas de page pour le type d'irradiation réalisé) mesurés en fonction du nombre de groupements silicates par unité formulaire présents dans une structure fluoroapatite phosphosilicatée de composition  $\text{Ca}_{10-x}(\text{TR})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) [95].

Il apparaît que le volume recuit par eV décroît progressivement avec l'augmentation du nombre  $x$  de groupements silicates par unité formulaire, pour devenir nul à partir de quatre

<sup>5</sup> Afin d'étudier l'influence du nombre de groupements silicates par unité formulaire dans une structure fluoroapatite phosphosilicatée de composition  $\text{Ca}_{10-x}(\text{TR})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) sur l'efficacité du phénomène de recuit par  $\alpha$ , les échantillons de Soulet ont subi différentes étapes concernant l'irradiation externe : une première irradiation de  $3 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> à 320 keV pour créer une fraction de désordre, puis une irradiation d'ions hélium avec une dose variant de  $10^{16}$  à  $9 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> à 160 keV, ajustée de manière à recuire environ 50 % des défauts existant, et enfin une nouvelle irradiation aux ions Pb avec une fluence de moitié de  $1,5 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> à 320 keV. Plusieurs cycles d'irradiation de ce type sont ensuite réalisés pour atteindre une dose cumulée d'ions Pb supérieure à la dose d'amorphisation [95,96].



groupements. Ceci confirme les observations de Weber *et al.* [74,75,81-87], qui avaient observé une amorphisation totale de l'apatite silicatée  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $x = 6$ ) dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$ , qui est en l'occurrence la composition que nous avons étudiée au cours ce travail de thèse. La raison pour laquelle les groupements silicates rendent ce recuit  $\alpha$  inefficace lorsque la valeur de  $x$  augmente n'a pas été expliquée. Cependant, Soulet *et al.* ont montré que la présence de groupements phosphates ne suffit pas pour provoquer le recuit par  $\alpha$  et que la structure cristalline doit également jouer un rôle important étant donné que d'autres matériaux possédant des groupements phosphates comme par exemple  $\text{NaPu}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{YPO}_4$  ou encore  $\text{LuPO}_4$  restent amorphes et ne subissent pas de recuit  $\alpha$  [95,96].

Ainsi, le principal effet lié aux désintégrations  $\alpha$  et en particulier aux noyaux de recul est l'amorphisation. Ce changement d'état cristal-amorphe modifie les propriétés physico-chimiques de la matrice, avec notamment des bouleversements possibles dans les propriétés de confinement des radionucléides. Dans les apatites, les principales modifications dues à cette amorphisation concernent la densité, avec un gonflement important qui se produit (voir § 3.1.), et la résistance chimique à l'altération (la phase amorphe présente un taux de dissolution supérieur d'au moins un ordre de grandeur par rapport à la phase cristalline [97]). Cette phase étant susceptible de se former dans les verres HTC et d'incorporer des actinides dans sa structure, il est important de connaître les effets possibles qui peuvent se produire dans un verre partiellement cristallisé en apatite et plus généralement, de faire un bilan sur ce qui est connu au sujet de l'irradiation de matériaux partiellement cristallisés (telles que les vitrocéramiques).

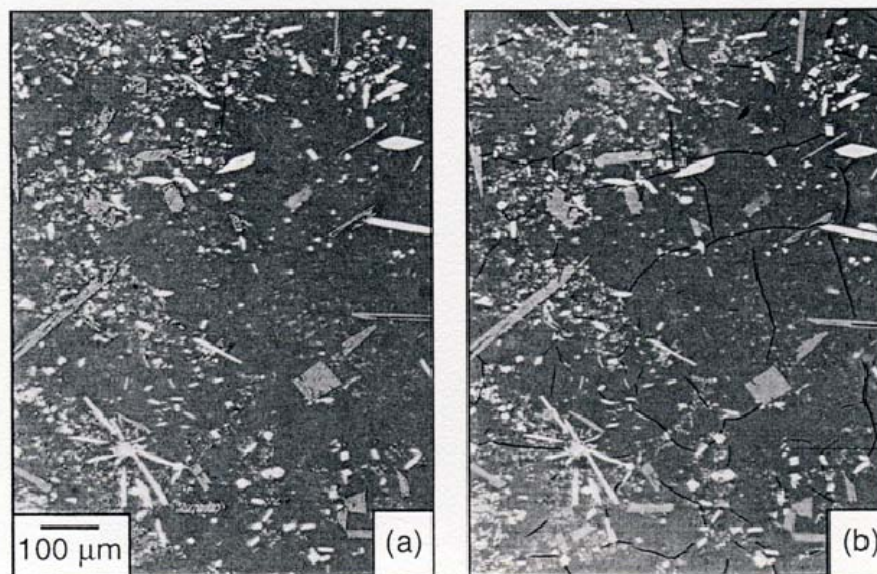
#### 4. Effets d'irradiation dans les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques ont été envisagées dans différents pays (Canada, Allemagne, France...) pour confiner les déchets nucléaires mélangés ou séparés. Un des types de vitrocéramique qui a fait l'objet du plus grand nombre d'étude est celui des vitrocéramiques titanite, constituées de cristaux de titanite  $\text{CaTiSiO}_5$  dispersés dans une matrice vitreuse aluminosilicatée [3,4]. Ce type de matrice a été largement étudié au Canada, dans le courant des années 80, pour confiner des déchets nucléaires mélangés issus du retraitement. La structure de la titanite permet d'incorporer une large gamme de radionucléides, tels que les actinides et certains produits de fission comme le strontium dans le site du calcium. En revanche, les plus gros cations, comme le césium par exemple, restent dans la phase vitreuse car ils ne peuvent se substituer au calcium. D'autres compositions ont également été étudiées, parmi lesquelles nous pouvons citer des vitrocéramiques contenant des cristaux de celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), de perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), de diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), de fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ), de priderite ( $(\text{K,Ba})(\text{Ti,Fe})_8\text{O}_{16}$ ) et de scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ). Plus récemment, des études destinées à confiner spécifiquement les actinides séparés ont été réalisées en France sur des vitrocéramiques zirconolite constituées de cristaux de zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) [98].

Des études de durabilité chimique ont été faites sur la plupart des vitrocéramiques évoquées ci-dessus. En revanche, concernant leur résistance à l'auto-irradiation, très peu d'études ont

été réalisées et aucune, à notre connaissance, sur des irradiations externes aux ions lourds de faible énergie. En effet, ce type d'irradiation ne permettant d'endommager qu'une couche très fine de matériau (de l'ordre de 100 nm à 3 µm), elles sont inenvisageables pour l'étude du comportement sous irradiation de vitrocéramiques qui nécessitent de plus grandes régions endommagées afin d'observer la réponse d'une part des phases cristallines (qui peuvent mesurer plusieurs dizaines voire centaines de µm) et d'autre part, de la matrice vitreuse englobante.

En revanche, des échantillons de vitrocéramiques dopées par des actinides et donc soumis à des auto-irradiations  $\alpha$  ont fait l'objet de certaines études. Ainsi, Weber *et al.* [3] se sont intéressés au comportement sous auto-irradiation d'un verre dopé avec du  $^{244}\text{Cm}$  et partiellement dévitrifié, constitué de deux phases cristallines de compositions  $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$  (structure apatite) et  $(\text{Gd,Cm})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (structure pyrochlore). Dans cette étude, les auteurs ont montré que la phase vitreuse – qui renferme également du curium – gonflait d'environ 1 %. Les phases cristallines précédentes subissent quant à elles une amorphisation induite par irradiation. Le gonflement qui découle de cette transformation cristal-amorphe a été évalué à une valeur comprise entre 5 et 8 % pour les phases pures et serait responsable des microfissurations significatives observées dans la phase vitreuse (Figure 26) [3].



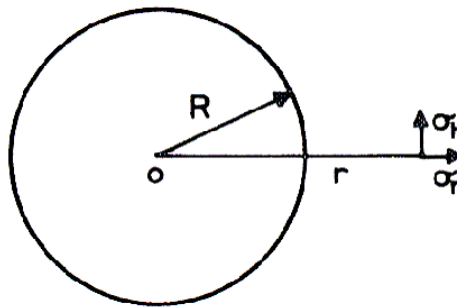
**Figure 26.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés mettant en évidence l'effet des désintégrations  $\alpha$  sur la microstructure des phases cristallines apatite de composition  $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$  et pyrochlore de composition  $(\text{Gd,Cm})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présentes dans un verre partiellement dévitrifié dopé au  $^{244}\text{Cm}$  : a)  $6 \times 10^{15}$   $\alpha/\text{g}$  ; b)  $2,4 \times 10^{17}$   $\alpha/\text{g}$ . L'augmentation de la dose cumulée engendre un gonflement des phases cristallines qui génère des fracturations au sein du verre (fissures visibles sur le cliché b)) [3].

Une autre étude réalisée par les mêmes auteurs sur une vitrocéramique renfermant des cristaux d'apatite de composition  $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$  a mis en évidence les mêmes phénomènes de microfissuration que ceux présentés dans la Figure 26 [99].

De tels phénomènes de fracturation, suite au gonflement des phases cristallines, sont également bien connus dans le domaine du verre plat trempé qui peut renfermer des particules de NiS de structure métastable (NiS( $\alpha$ )) à température ambiante pouvant se transformer spontanément en particules stables (NiS( $\beta$ )) plus volumineuses qui vont donc engendrer des contraintes dans le verre autour d'elles et peuvent ainsi induire la propagation des fissures dans ce dernier si ces contraintes sont élevées [100]. Dans le cadre de l'étude de ces particules de NiS dans des verres sodocalciques, Swain a donné l'expression de l'expansion volumique  $\Delta V$  d'une particule de volume  $V$  initial [100] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} - 1 \quad (5)$$

Où  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$  sont les densités des phases NiS( $\alpha$ ) et NiS( $\beta$ ). De plus, en se basant sur les travaux de Selsing [101], cet auteur indique que ces changements de densité engendrent de fortes contraintes mécaniques radiale  $\sigma_r$  et tangentielle  $\sigma_t$  dans l'environnement des particules :



**Figure 27.** Contraintes mécaniques radiales  $\sigma_r$  et tangentielle  $\sigma_t$  à la distance  $r$  autour d'une particule sphérique de rayon  $R$  au sein d'un verre [97].

$$\sigma_r = -2\sigma_t = -\frac{1}{3} \frac{\frac{\Delta V}{V}}{\left(\frac{1+\nu_1}{2E_1} + \frac{1-2\nu_2}{E_2}\right)} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad r > R \quad (6)$$

Où  $\nu_1$ ,  $E_1$ ,  $\nu_2$  et  $E_2$  sont les coefficients de Poisson et les modules d'élasticité respectifs du matériau hôte (ici le verre) et de l'inclusion,  $R$  le rayon de la particule et  $r$  la distance à la particule.

Ainsi, d'après la Figure 27 et l'expression (6), il apparaît que les contraintes mécaniques locales autour des particules cristallines dépendent du rayon  $R$  de la particule au cube, ce qui met en évidence les risques accrus de fracturation suite à un gonflement des grosses particules provoqué par un changement de phase tels que dans le cas des inclusions de NiS ou suite à une auto-irradiation et un gonflement important (cas des inclusions susceptibles d'accueillir des actinides).

De plus, Selsing et Swain ont montré que ces contraintes mécaniques locales autour des particules peuvent également avoir pour origine une différence de coefficient de dilatation entre le verre et les inclusions cristallines [100,101]. Dans ce cas, lorsque  $T < T_g$ , l'expression des contraintes radiale et tangentielle peut s'écrire sous la forme :

$$-\sigma_r = 2\sigma_t = \frac{(\alpha_{verre} - \alpha_{inclusion})(T_g - T)}{\left(\frac{1+\nu_1}{2E_1} + \frac{1-2\nu_2}{E_2}\right)} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (7)$$

où  $\alpha_{verre}$  et  $\alpha_{inclusion}$  sont les coefficients de dilatation respectivement du verre et de l'inclusion cristalline,  $T_g$  la température de transition vitreuse du verre et  $T$  la température de considération.

Dans notre cas, les deux phénomènes, à savoir le gonflement des particules cristallines qui s'amorphisent sous l'impact de l'auto-irradiation  $\alpha$  ainsi que la différence de coefficient de dilatation entre le verre et les cristaux d'apatite pourraient engendrer des contraintes dans notre matériau, ce qui aurait pour conséquence la formation de fissures qui pourraient augmenter la surface spécifique réactive avec l'eau.

## 5. Enjeu de cette étude

Cette étude est motivée par la volonté d'augmenter le taux de charge en déchets dans les verres nucléaires. Comme nous l'avons vu précédemment dans la première partie de cette thèse, l'une des voies envisagées est l'utilisation d'une nouvelle composition vitreuse aluminoborosilicatée (verre HTC) qui offre la possibilité d'incorporer une quantité de produits de fission et actinides plus importante que dans le verre R7T7 actuellement utilisé en France. Cependant, la grande concentration de terres rares présente dans cette nouvelle matrice vitreuse peut induire la formation de phases cristallines riches en terres rares (TR) lors du refroidissement naturel de la fonte, en particulier une phase apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Cette phase cristalline apatite peut incorporer des actinides dans sa structure, en substitution du calcium et/ou de la terre rare et est susceptible de s'amorphiser sous l'impact de l'auto-irradiation  $\alpha$  comme nous l'avons vu plus haut. De plus, cette amorphisation génère un gonflement dû à un changement de densité associé à la transformation cristal-amorphe (Figure 16). La formation de cette phase dans un verre HTC, qui serait alors assez similaire à une vitrocéramique, pourrait donc conduire au type de dégradation présenté plus haut (voir § 4.), à savoir des microfissurations de la matrice vitreuse induites par l'amorphisation et le gonflement de la phase cristalline ou encore par des différences de coefficient de dilatation entre la phase vitreuse et les cristaux d'apatite. Ces microfissurations pourraient avoir comme conséquence une augmentation de la surface spécifique réactive de la matrice avec l'eau. C'est pour ces raisons qu'il est impératif d'étudier le comportement sous irradiation de ce type de matériau (cristaux d'apatite dispersés

dans une phase vitreuse) afin d'évaluer si la présence de cristaux au sein d'une matrice HTC pourrait être envisageable ou non dans le cas du stockage.

En conséquence, l'objectif général de notre étude d'irradiation est de comprendre les modifications macroscopiques et structurales induites par les désintégrations  $\alpha$  dans un verre partiellement cristallisé en apatite. Dans cette optique, nous avons décidé d'étudier le comportement sous irradiation externe aux ions lourds d'une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , d'un verre aluminoborosilicaté appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$  et de deux vitrocéramiques comportant des cristaux d'apatite dispersés dans une matrice vitreuse identique à celle du verre pur. Ces deux derniers matériaux ont notamment été synthétisés de manière à obtenir deux tailles de cristaux d'apatite différentes, afin de s'intéresser à l'impact de la microstructure sur la résistance de ces matériaux à l'irradiation. Le chapitre 2 de cette partie B présente la méthodologie employée afin d'irradier et d'étudier ces différents échantillons et en particulier les vitrocéramiques dont l'irradiation a nécessité une approche nouvelle et originale. En effet, afin d'irradier une quantité significative de cristaux entourés de verre résiduel, des irradiations aux ions lourds de très haute énergie de l'ordre du GeV ont été réalisées. Le chapitre 3 présente quant à lui les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sur la résistance à l'irradiation de ce type de matériaux.

## 6. Conclusions du chapitre 1

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence les différents types d'interaction pouvant se produire dans les matériaux de stockage utilisés ou envisagés pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue. Les deux principales interactions qui découlent des désintégrations  $\alpha$  et  $\beta$  sont les processus électroniques et les chocs balistiques (interactions nucléaires). Les dégâts d'irradiation susceptibles d'être induits dans les matériaux de stockage vont alors dépendre de la répartition entre l'énergie transférée sous forme d'excitations électroniques et celle transférée sous forme de collisions nucléaires.

La plupart des études réalisées avec différents types d'irradiation (auto-irradiation avec un dopage du matériau en éléments radioactifs à vie courte, irradiations externes aux ions lourds, électrons, neutrons...) ont révélé que les interactions nucléaires étaient principalement responsables des effets macroscopiques et des réarrangements structuraux à l'échelle atomique en ce qui concerne les céramiques et les vitrocéramiques. En particulier, les apatites silicatées de composition  $\text{M}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (avec M = alcalino-terreux et TR = terre rare) ont tendance à s'amorphiser au-delà de  $2,6 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$  sous l'impact de l'auto-irradiation  $\alpha$  (ou sous irradiation aux ions lourds), ce qui engendre une baisse de densité et un gonflement macroscopique associé d'environ 8 %. Cette amorphisation peut être évitée en augmentant la température sous irradiation ou en provoquant un recuit des défauts (recristallisation) avec des irradiations aux électrons.

Dans les vitrocéramiques, ces phénomènes d'amorphisation et de gonflement s'avèrent être un problème majeur car ils peuvent entraîner des fracturations du matériau polyphasé, ce qui

peut augmenter très fortement la surface spécifique réactive de la matrice avec l'eau et donc également le taux de relâchement des radionucléides dans l'environnement. Pour que ce type de matériau soit utilisé pour le confinement des déchets nucléaires, les processus évoqués ci-dessus doivent être absolument maîtrisés.

En ce qui concerne les verres, les origines des modifications macroscopiques et structurales induites sous irradiation sont beaucoup moins claires. Pour le verre de silice  $\text{SiO}_2$ , quel que soit le type d'irradiation réalisé (électrons, neutrons, ions lourds), il présente une densification d'environ 3 % sous irradiation. En revanche, pour les verres silicatés et borosilicatés, les différentes irradiations mènent à des modifications différentes. Les verres borosilicatés irradiés aux électrons ont tendance à se densifier et à se polymériser sous irradiation, à cause d'une migration des ions alcalins et alcalino-terreux, qui a pour conséquence une augmentation des rapports  $Q^3/Q^2$  et  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ . Les auteurs ayant étudié des verres borosilicatés irradiés aux ions lourds ou dopés avec des actinides à vie courte observent quant à eux un gonflement du verre (environ 1 %) et une baisse de dureté (environ -35 %), associés à une dépolymérisation du réseau vitreux. Dans ce cas, le mécanisme proposé est une transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  qui induit une « libération » et une migration dans le réseau vitreux d'ions alcalins et alcalino-terreux qui compensaient initialement les unités  $\text{BO}_4$ . Ces cations voient alors leur rôle évoluer de compensateur de charge des unités  $\text{BO}_4$  à modificateur de réseau, ce qui provoque la dépolymérisation du réseau vitreux (formation de NBOs) et donc une diminution de densité et une baisse de dureté du verre. Les interactions électroniques et nucléaires semblent donc, dans le cas des verres, mener à des modifications différentes.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons aux effets des désintégrations  $\alpha$  et plus particulièrement aux interactions nucléaires provenant essentiellement des noyaux de recul, sur le comportement sous irradiation d'un verre borosilicaté, d'une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et de deux vitrocéramiques contenant des cristaux d'apatite de même composition. Nous avons donc choisi d'étudier les effets des irradiations externes aux ions lourds. L'étude des vitrocéramiques a cependant nécessité un type d'irradiation particulier qui est détaillé dans le chapitre suivant.

## 7. Références bibliographiques

- [1] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).
- [2] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. -M. Delage, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. Marshall Stoneham, M. C. Weinberg, J. Mater. Res. 12 (1997) 1946.
- [3] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. J. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, J. Mater. Res. 13 (1998) 1434.
- [4] R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard, Prog. Nucl. Energy 29 (1995) 63.

- [5] J. De Bonfils, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2007) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit\\_these\\_Julien\\_de\\_Bonfils.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit_these_Julien_de_Bonfils.pdf).
- [6] A. Quentin, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2010).
- [7] N. Itoh, M. Stoneham, « Materials Modification by Electronic Excitation », Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [8] D. Lesueur, A. Dunlop, *Radiat. Eff. and Def. in Sol.*, 126 (1993) 163.
- [9] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 14362.
- [10] V. Aubin-Chevaldonnet, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2004).
- [11] S. Ouchani, J. C. Dran, J. Chaumont, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 132 (1997) 447.
- [12] R. C. Ewing, B. C. Chakoumakos, G. R. Lumpkin, T. Murakami, R. B. Gregor, F. W. Lytle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 32 (1988) 487.
- [13] N. P. Laverov, S. V. Yudintsev, T. S. Yudintseva, S. V. Stefanovsky, R. C. Ewing, J. Lian, S. Utsunomiya, L. M. Wang, *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii* 45 (2003) 483.
- [14] W. Primak, L. H. Fucks, P. Day, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1054.
- [15] R. A. B. Devine, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 91 (1994) 378.
- [16] A. K. Varshneya, « Fundamentals of Inorganic Glasses », Academic Press (1994).
- [17] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 22.
- [18] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, C. Willaime, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 304.
- [19] P. McMillan, *Am. Mineral.* 69 (1984) 622.
- [20] P. McMillan, B. T. Boe, P. H. Gillet, B. Reynard, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3653.
- [21] F. L. Galeener, P. N. Sen, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1928.
- [22] F. L. Galeener, *J. Non-Cryst Solids* 49 (1982) 59.
- [23] F. L. Galeener, A. F. Geissberger, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6199.
- [24] G. J. Exarhos, *Nucl. Instrum. Methods B1* (1984) 498.
- [25] G. W. Arnold, *Radiat. Eff.* 64 (1986) 55.
- [26] G. W. Arnold, P. S. Peercy, B. L. Doyle, *Nucl. Instrum. Methods* 182/183 (1981) 733.
- [27] G. W. Arnold, *Radiat. Eff.* 65 (1982) 17.
- [28] G. W. Arnold, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B1* (1984) 516.
- [29] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, O. Puglisi, *J. Non-Cryst. Solids* 50 (1982) 119.
- [30] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, O. Puglisi, *Radiat. Eff.* 64 (1982) 119.
- [31] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, A. Miotello, A. Boscolo Boscoletto, B. Tiveron, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B19/20* (1987) 948.
- [32] G. N. Greaves, « Glass Science and Technology » 4A, Ed D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl, Academic Press, London (1990).
- [33] G. W. Arnold, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B32* (1988) 504.
- [34] D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A.-M. Flank, *J. Non-Cryst. Solids* 323 (2003) 207.
- [35] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, G. Petite, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 218 (2004) 176.
- [36] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite, *J. Phys. B : Condens. Matter* 16 (2004) 7625.
- [37] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 537 (2005) 411.
- [38] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite, *Phys. Status Solidi C* 4 (2007) 1280.
- [39] F. Y. Olivier, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1061.
- [40] B. Boizot, F. Y. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266 (2008) 2966.
- [41] K. Chah, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, G. Petite, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 191 (2002) 337.
- [42] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Mastumoto, S. Muraoka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 257 (1992) 199.



- [43] A. Manara, M. Antonini, P. Camagni, P. N. Gibson, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 1 (1984) 475.
- [44] A. Manara, P. N. Gibson, M. Antonini, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 11 (1982) 349.
- [45] S. Sato, H. Furuya, K. Asakura, K. Ohta, T. Tamai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 1 (1984) 534.
- [46] J. M. Delaye, D. Ghaleb, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 153 (1999) 157.
- [47] J. M. Delaye, D. Ghaleb, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 191 (2002) 10.
- [48] J. M. Delaye, D. Ghaleb, Phys. Rev. B 61 (2000) 14481.
- [49] J. M. Delaye, D. Ghaleb, J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 106.
- [50] S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, J.-M. Bart, J. Nucl. Mater. 354 (2006) 1.
- [51] S. Peugeot, J.-L. Loubet, S. Pavan, S. Henry, C. Peaucelle, V. Picot, X. Deschanel, P. Nivet, proceeding du congrès Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon, France.
- [52] H. Matzke, E. Vernaz, J. Nucl. Mater. 201 (1993) 295.
- [53] S. Peugeot, P.-Y. Noël, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 246 (2006) 379.
- [54] G. W. Arnold, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 44 (1985) 617.
- [55] A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, J. M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard, G. Calas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 166-167 (2000) 445.
- [56] J. de Bonfils, S. Peugeot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, B. Champagnon, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 388.
- [57] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, G. Calas, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 268.
- [58] N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, B. Padlyak, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 200.
- [59] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, G. Petite, J. Nucl. Mater. 340 (2005) 209.
- [60] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, G. Calas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 166-167 (2000) 500.
- [61] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323.
- [62] T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White, J. Chem. Phys. 75 (1981) 3226.
- [63] T. Furukawa, B. White, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2689.
- [64] T. Furukawa, B. White, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 443.
- [65] J. Du, A. N. Cormack, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 66.
- [66] S. Peugeot, J.-M. Delaye, G. Bureau, T. Fares, Note Technique DTCD/SECM/2008/10.
- [67] F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, Chem. Phys. Lett. 320 (2000) 681.
- [68] F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, J. Non-Cryst. Solids 276 (2000) 132.
- [69] J. M. Delaye, S. Peugeot, G. Bureau, G. Calas, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2763.
- [70] R. Bros, J. Carpena, V. Sere, A. Beltritti, Radiochim Acta 74 (1996) 277.
- [71] W. Weber, R. B. Gregor, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 46 (1990) 160.
- [72] W. J. Weber, R. K. Eby, R. C. Ewing, J. Mater. Res. 6 (1991) 1334.
- [73] W. J. Weber, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 544.
- [74] W. J. Weber, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1729.
- [75] W. J. Nellis, Inorg. Nucl. Chem. Letters 13 (1977) 393.
- [76] J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater, Solid State Ionics 139 (2001) 205.
- [77] M. S. Islam, J. R. Tolchard, P. R. Slater, Chem. Commun. (2003) 1486.
- [78] J. R. Tolchard, M. S. Islam, P. R. Slater, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1956.
- [79] Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, T. Takeda, S. Kikkawa, K. Kodaira, S. Nakayama, Solid State Ionics 166 (2004) 213.



- [80] L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Matinez-Lara, S. Bruque, M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1142.
- [81] W. J. Weber, *Radiat. Eff.* 77 (1983) 295
- [82] L. M. Wang, W. J. Weber, *Philos. Mag. A* 70 (1999) 237.
- [83] W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 166-167 (2000) 98.
- [84] W. J. Weber, R. C. Ewing, A. Meldrum, *J. Nucl. Mater.* 250 (1997) 147-155.
- [85] W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 65 (1992) 88.
- [86] W. J. Weber, R. C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 713 (2002).
- [87] W. J. Weber, L. M. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 91 (1994) 63.
- [88] I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Higuchi, L. A. Giannuzzi, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 021912.
- [89] Y. Zhang, I.-T. Bae, W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266 (2008) 2828.
- [90] R. Devanathan, K. E. Sickafus, W. J. Weber, M. Nastasi, *J. Nucl. Mater.* 253 (2008) 113.
- [91] S. Utsunomiya, S. Yudinsev, L. M. Wang, R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 180.
- [92] I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, M. Higuchi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266 (2008) 3037.
- [93] S. Ouchani, J. C. Dran, J. Chaumont, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 132 (1997) 447.
- [94] S. Ouchani, J. C. Dran, J. Chaumont, *Appl. Geochem.* 13 (1997) 707.
- [95] S. Soulet, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (2000).
- [96] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, O. Kaitasov, M.-O. Ruault, J.-C. Krupa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 184 (2001) 383.
- [97] J. W. Wald, W. J. Weber, *Advances in Ceramics Nuclear Waste Management* (Ed. G. Wicks, W. A. Ross 8(1984) 71.
- [98] P. Loiseau, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2001).
- [99] W. J. Weber, R. P. Turcotte, L. R. Bunnell, F. P. Roberts, J. H. J. Westsik, "Radiation effects in vitreous and devitrified simulated waste glass", in *Ceramics in nuclear waste management*, C. T. D. a. M. J. E., Editor (1979) 294.
- [100] M. V. Swain, *J. Non-Cryst. Solids* 38-39 (1980) 451.
- [101] J. Selsing, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 419.

# Chapitre 2

## Méthodologie

<b>1. STRATEGIE.....</b>	<b>223</b>
<b>2. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIES SOUS IRRADIATION.....</b>	<b>227</b>
2.1. LES PHASES PURES DE REFERENCE.....	227
2.2. LES VITROCERAMIQUES.....	228
<b>3. SIMULATION DE L'AUTO-IRRADIATION PAR IMPLANTATION IONIQUE.....</b>	<b>230</b>
3.1. IRRADIATIONS EXTERNES AUX IONS LOURDS DE FAIBLE ENERGIE (Au <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> ).....	230
3.2. IRRADIATIONS EXTERNES AUX IONS LOURDS DE HAUTE ENERGIE ( <sup>70</sup> Zn ET <sup>129</sup> Xe).....	233
<b>4. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYEES.....</b>	<b>241</b>
4.1. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES DES ECHANTILLONS.....	241
4.1.1. <i>Mesure du gonflement</i> .....	241
4.1.2. <i>Mesure de dureté</i> .....	242
4.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES ECHANTILLONS.....	243
4.2.1. <i>Spectroscopie Raman</i> .....	243
4.2.2. <i>Diffraction des rayons X</i> .....	244
4.2.3. <i>Microscopie électronique à balayage</i> .....	246
<b>5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.....</b>	<b>246</b>
<b>6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>246</b>



# Chapitre 2

## Méthodologie

Ce chapitre a pour but de présenter la stratégie que nous avons adoptée pour étudier le comportement sous irradiation d'un verre partiellement cristallisé en apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , de composition proche de la composition du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA envisagé pour le confinement des déchets nucléaires issus du retraitement de combustibles usés UOX (voir chapitre 1 de la partie A de la thèse). Il s'agira ensuite de présenter les méthodes de synthèse et les compositions des différents matériaux étudiés (verre, céramique apatite et vitrocéramiques), avant de s'intéresser aux différentes irradiations réalisées pour mener à bien cette étude. Enfin, nous présenterons les techniques d'investigations utilisées pour caractériser les échantillons avant et après irradiation.

### 1. Stratégie

Comme nous l'avons déjà mentionné, la nouvelle matrice vitreuse à haut taux de charge (verre HTC), permettant d'incorporer plus de produits de fission et actinides que le verre R7T7 actuellement utilisé à La Hague, risque de cristalliser partiellement sous forme d'apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  lors du refroidissement de la fonte, après coulée dans le conteneur industriel. La présence de ces cristaux peut être envisageable uniquement dans le cas où leur formation ne modifierait pas les propriétés de la matrice vitreuse initiale, en particulier au niveau de son comportement à long terme (durabilité chimique et résistance à l'auto-irradiation). Dans ce contexte, les enjeux de l'étude réalisée au cours de ce travail de thèse sont d'apporter des premiers éléments de réponse sur la possibilité ou non d'accepter la présence de ces cristaux d'apatite au sein de la matrice vitreuse, ce qui influencerait directement la quantité maximale de PFA pouvant être incorporée dans le verre HTC.

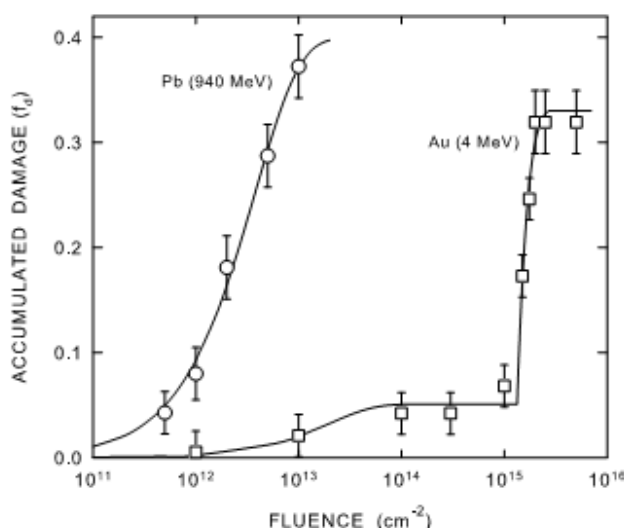
Dans cette optique, les objectifs généraux de cette étude sont d'une part de **comprendre les modifications macroscopiques et structurales induites par les désintégrations  $\alpha$  dans un verre partiellement cristallisé en apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$** , et d'autre part, **d'étudier l'influence de la microstructure (taille des cristaux) sur la résistance à l'irradiation de ce verre partiellement dévitrifié.**

Cette étude étant l'une des premières réalisées au CEA Marcoule sur ce type de matériaux (vitrocéramique), il était inenvisageable de commencer sur des matériaux radioactifs dopés aux actinides à vie courte (coûts importants, préparation et analyse des échantillons longues et complexes). Il a donc fallu simuler les effets des désintégrations  $\alpha$ .

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent a montré que les conséquences des désintégrations  $\alpha$  des actinides, dans des matériaux homogènes comme les verres et les

céramiques, peuvent être simulées efficacement par les interactions nucléaires causées par des irradiations externes aux ions lourds (avec des énergies de l'ordre du MeV). Cependant, ce type d'expérience n'est pas satisfaisant pour étudier le comportement sous irradiation de matériaux très hétérogènes comme c'est le cas de nos vitrocéramiques. En effet, la profondeur d'irradiation est dans ce cas trop faible (2-3  $\mu\text{m}$  au maximum) pour obtenir une couche irradiée homogène contenant à la fois des cristaux et du verre résiduel. Aussi, l'idée de cette étude est d'utiliser des traces amorphes créées sur plusieurs dizaines de microns de profondeur par le transfert d'énergie sous forme d'interactions électroniques induit par des irradiations aux ions lourds de plusieurs centaines de MeV, afin d'amorphiser les cristaux d'apatite présents près de la surface des vitrocéramiques et d'affecter une profondeur suffisamment importante de matière pour endommager des cristaux entourés de verre résiduel (pour ce type d'irradiation, les profondeurs irradiées peuvent aller jusqu'à une centaine de  $\mu\text{m}$ ).

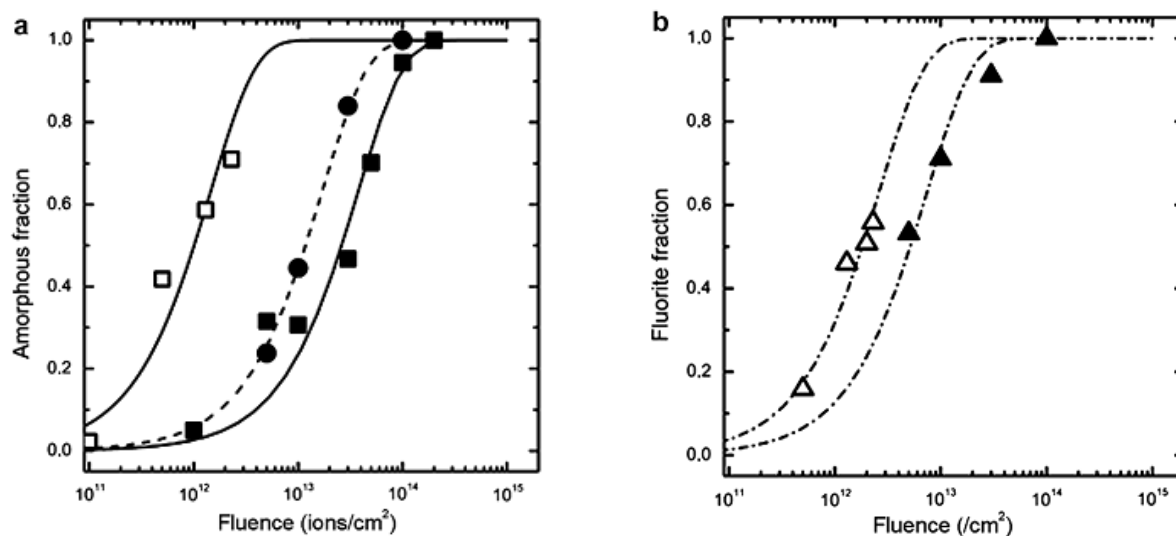
Ce type d'expérience a déjà été réalisé par Mendoza dans le cadre de sa thèse, sur un verre partiellement cristallisé en powellite  $\text{CaMoO}_4$  [1]. Il a ainsi montré, avec une étude structurale réalisée par DRX et par spectroscopie Raman, que des irradiations aux ions Pb de 1 GeV aboutissait à un état final de la powellite proche de celui obtenu par des irradiations aux ions Ar de 8 MeV (pour lesquelles le transfert d'énergie sous forme d'interactions nucléaires est significatif). De plus, les travaux menés par Moll *et al.* [2-5], dans le but de comparer le comportement de la zircone sous irradiation aux ions lourds de l'ordre du MeV (interactions nucléaires essentiellement) ou sous irradiation aux ions lourds de l'ordre du GeV (interactions électroniques essentiellement), ont montré que même si les interactions, les cinétiques d'endommagement et les fluences auxquelles les dommages accumulés atteignent leur valeur de saturation sont différentes dans les deux cas, l'état final reste identique.



**Figure 1.** Dommage accumulé ( $f_d$ ) (extrait de l'analyse des courbes RBS/C) en fonction de la fluence d'irradiation pour un cristal YZS (yttria-stabilized zirconia) irradié aux ions Au à 4 MeV (carrés blancs) et aux ions Pb à 940 MeV (ronds blancs). Les données ont été affinées (lignes continues) en utilisant le modèle MSDA (Multi-Step Damage Accumulation). Ce modèle considère que (i) le processus d'accumulation des dommages se fait en plusieurs étapes, (ii) chaque étape est déclenchée par la déstabilisation de la structure du matériau, (iii) les transformations structurales sont décrites par un mécanisme d'impact direct [2].

En effet, d'après la Figure 1 qui présente le dommage accumulé (extrait des courbes RBS/C) en fonction de la fluence d'irradiation, Moll *et al.* mettent clairement en évidence les différents points mentionnés ci-dessus, à savoir que les cinétiques d'endommagement sont différents pour les irradiations aux ions lourds de haute énergie (processus d'accumulation des dommages en une seule étape) et pour les irradiations aux ions lourds de basse énergie (processus d'accumulation des dommages en deux étapes). Les fluences auxquelles les dommages accumulés atteignent leur valeur de saturation diffèrent également pour les deux types d'irradiation, puisqu'elles sont d'environ  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> pour les irradiations aux ions lourds de haute énergie contre environ  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> pour les irradiations aux ions lourds de faible énergie (Figure 1). Cependant, la valeur du dommage accumulé final est assez proche dans les deux cas, ce qui signifie que l'état final du matériau est comparable pour les deux types d'irradiation.

Une comparaison similaire entre les régimes basse et haute énergie a été réalisée par Satonnay *et al.* [6] sur des oxydes de structure pyrochlore (Figure 2).



**Figure 2.** (a) Variation de la fraction amorphe des phases de structure pyrochlore  $Gd_2TiZrO_7$  (carrés) et  $Gd_2Ti_2O_7$  (ronds) irradiées, en fonction de la fluence d'irradiation. (b) Transformation de la structure de la phase  $Gd_2Zr_2O_7$  en structure fluorite. Les symboles noirs correspondent aux irradiations aux ions lourds de basse énergie (Au à 4 MeV) et les symboles blancs correspondent aux irradiations aux ions lourds de haute énergie (Xe à 1,5 GeV) [6].

Les résultats de l'étude ont montré que l'amorphisation de certaines des phases étudiées ( $Gd_2TiZrO_7$  et  $Gd_2Ti_2O_7$ ) avait bien lieu pour les deux types d'irradiation, c'est-à-dire à la fois dans le cas des collisions nucléaires (irradiations aux ions lourds de basse énergie) et dans le cas des excitations électroniques (irradiations aux ions lourds de haute énergie) (Figure 2a) [6]. De plus, pour la phase  $Gd_2Zr_2O_7$  qui ne s'amorphise pas sous irradiation, il apparaît que la même transformation structurale a lieu pour les deux types d'irradiation (Figure 2b), ce qui signifie que l'état structural final atteint après irradiation est identique pour les irradiations aux ions lourds de basse et haute énergie.

Ainsi, même si les mécanismes d'endommagement sont clairement différents dans le cas des interactions électroniques (irradiations aux ions lourds de haute énergie) et dans le cas des interactions nucléaires (irradiations aux ions lourds de faible énergie), **il semble possible de simuler les transformations cristal-amorphe induits par les désintégrations  $\alpha$  dans l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec des traces électroniques produites par des irradiations externes aux ions lourds de haute énergie.** C'est donc de cette façon que nous avons décidé d'étudier le comportement sous irradiation de nos vitrocéramiques. De plus, afin de s'assurer que les interactions mises en jeu donnent un état final similaire à celui obtenu réellement avec les désintégrations  $\alpha$  (auto-irradiation), il nous est cependant apparu nécessaire de faire une comparaison entre ces irradiations de haute énergie (ions lourds de l'ordre du GeV) et des irradiations de basse énergie (ions lourds de l'ordre du MeV). C'est la raison principale pour laquelle nous avons également étudié les phases pures, verre et céramique apatite, qui serviront ainsi de témoin pour la comparaison des deux types d'irradiation.

En conséquence, notre étude peut se décomposer en deux parties distinctes :

- **La première partie consiste à étudier les modifications macroscopiques et structurales d'une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et d'un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$ , de composition proche de celle du verre HTC complexe à 22,5 % massiques en PFA, irradiés avec des ions de faible énergie (de l'ordre du MeV) de façon à simuler les interactions nucléaires des noyaux de recul issus des désintégrations  $\alpha$ . Ces irradiations permettent ainsi d'étudier indépendamment le comportement de la matrice vitreuse et celle de la phase cristalline, dans des conditions qui simulent de façon satisfaisante les dommages pouvant réellement se produire dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. Notons que les vitrocéramiques n'ont pas été irradiées de cette façon car la profondeur d'implantation des ions (environ 1-2  $\mu\text{m}$ ) n'est pas suffisante pour endommager des cristaux d'apatite entourés de verre résiduel.**
- **La deuxième partie consiste à étudier deux échantillons de vitrocéramique apatite (avec des tailles de cristaux différentes) qui ont été irradiés avec des ions lourds de haute énergie (de l'ordre du GeV) dans le but d'essayer d'obtenir le même état final que celui obtenu pour les irradiations aux ions lourds de faible énergie. La phase vitreuse pure et la phase céramique apatite pure ont également été irradiées dans ces conditions afin de servir de témoins pour comparer les deux types d'irradiation** et d'en déduire la pertinence de l'utilisation des irradiations de haute énergie pour étudier le comportement sous irradiation des vitrocéramiques. De plus, la comparaison des deux vitrocéramiques constituées de cristaux de tailles différentes devrait nous permettre d'évaluer si une microstructure est plus résistante que l'autre sous irradiation.

## 2. Elaboration des échantillons étudiés sous irradiation

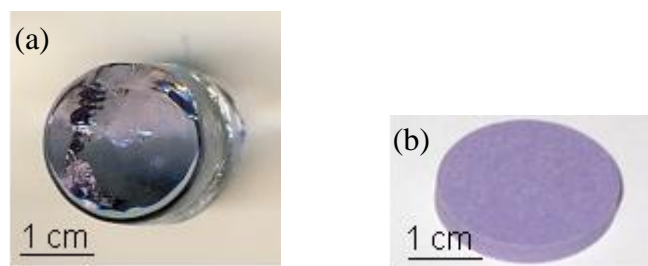
### 2.1. Les phases pures de référence

La composition du verre (appelé verre V) utilisé pour cette étude est présentée dans le Tableau 1. Cette composition a été choisie après analyse microsonde de la composition du verre résiduel situé entre les cristaux d'apatite dans les vitrocéramiques (voir plus bas). La composition du verre V correspond donc exactement à la composition mesurée en microsonde, de manière à ce que les phases pures que nous étudions soient vraiment représentatives des phases présentes dans les vitrocéramiques étudiées. De plus, la composition choisie est assez proche de la composition du verre HTC complexe à 22,5 % massiques en PFA, ce qui la rend d'autant plus intéressante à étudier.

Composition verre V	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
% molaire	59,06	8,10	6,05	17,11	7,44	2,24	100,00
% massique	50,98	8,10	15,23	8,86	5,99	10,84	100,00

**Tableau 1.** Composition molaire et massique du verre V utilisé pour les expériences d'irradiation.

Ce verre a été synthétisé de la même façon que les verres synthétisés dans la première partie de cette thèse. La méthode de synthèse est décrite dans le chapitre 2 de la partie A. La seule différence est la coulée du verre après la deuxième fusion, qui s'effectue ici dans un moule en acier permettant d'obtenir des cylindres d'environ 1 cm de diamètre et 1 cm de hauteur (Figure 3a).



**Figure 3.** Photos (a) du verre V obtenu après coulée en plot et (b) de la céramique C obtenue après pastillage et frittage.

Une fois les plots de verre coulés, leur densité<sup>1</sup> a été déterminée par la méthode d'Archimède (détaillée dans le chapitre 2 de la partie A). La densité obtenue pour ce verre est  $d = 2,7266$ . Les plots de verre sont ensuite découpés en fine tranche d'environ 2 mm d'épaisseur, et polis sur l'une des faces de ces tranches. C'est cette face polie qui a ensuite été irradiée.

<sup>1</sup> La densité des échantillons a été mesurée afin de dimensionner les expériences d'irradiation au moyen de SRIM 2008. En effet, pour avoir accès aux profondeurs irradiées, au pouvoir d'arrêt électronique et au pouvoir d'arrêt nucléaire pour différents ions et énergies, il faut connaître la composition et la densité du matériau étudié.



La composition de la céramique apatite (appelée céramique C) utilisée pour cette étude est présentée dans le Tableau 2. La méthode de synthèse de cette céramique stœchiométrique est décrite dans le chapitre 2 de la partie A. Une fois les pastilles frittées, leur densité a été déterminée par la méthode d'Archimède et la valeur obtenue est  $d = 5,1276$ . Les pastilles sont ensuite découpées sous la forme d'un carré d'environ  $1 \text{ cm}^2$  de surface et 2 mm d'épaisseur et l'une des faces est polie pour l'irradiation.

Composition céramique apatite C	SiO <sub>2</sub>	CaO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
% molaire	50,00	16,67	33,33	100,00
% massique	20,04	6,15	73,80	100,00

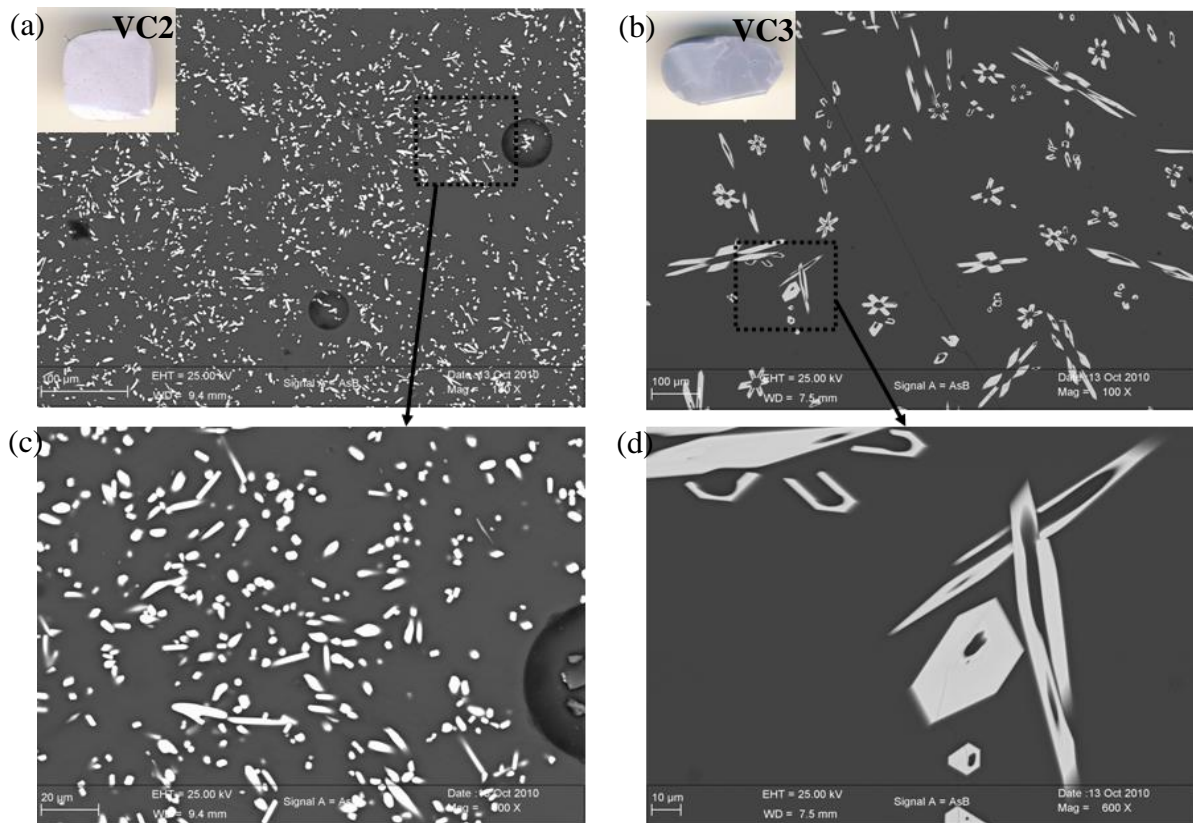
**Tableau 2.** Composition molaire et massique de la céramique apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  C utilisée pour les expériences d'irradiation.

## 2.2. Les vitrocéramiques

Pour la synthèse des vitrocéramiques, nous sommes partis du verre Mo0 (voir composition chapitre 2 partie A), qui ne contient pas d'oxyde de molybdène, afin d'obtenir, après traitement thermique, une vitrocéramique ne contenant que des cristaux d'apatite (donc sans molybdates). Ainsi, pour obtenir les vitrocéramiques avec deux tailles de cristaux différentes, un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  (avec  $T_g = 572^\circ\text{C}$ ) et un traitement thermique de croissance de 30 h à  $1050^\circ\text{C}$  ont été réalisés, en partant dans un cas d'une poudre broyée et tamisée entre 80 et 125  $\mu\text{m}$  et dans l'autre cas d'un morceau de verre massif. Les clichés MEB des deux vitrocéramiques obtenues dans les deux cas sont présentés dans la Figure 4.

La vitrocéramique VC2 (Figures 4a et 4c) a été obtenue par traitement thermique de nucléation et de croissance de la poudre du verre Mo0, de granulométrie comprise entre 80 et 125  $\mu\text{m}$ . Elle présente de petits cristaux d'apatite sous forme d'aiguille, dont la taille est comprise entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  de long, avec une majorité de cristaux dont la taille se situe autour de 5-10  $\mu\text{m}$  de long. Ces petits cristaux ont été obtenus par la nucléation hétérogène de l'apatite, à partir de la surface des grains de la poudre (qui ont disparu après le traitement thermique de nucléation et de croissance). La distribution des cristaux n'est donc pas homogène dans ce cas (Figure 4a)

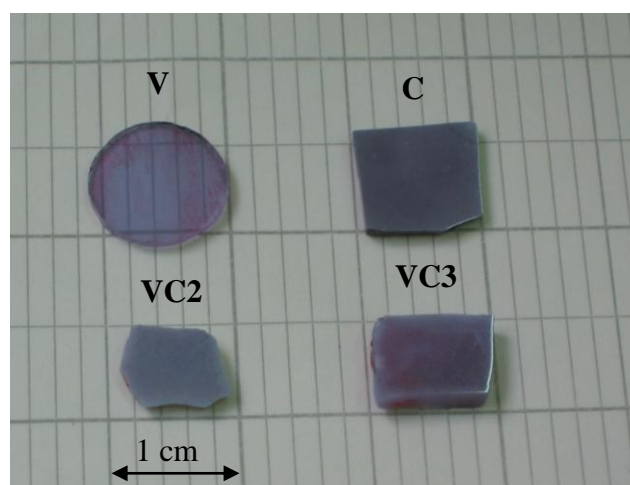
Concernant la vitrocéramique VC3 (Figures 4b et 4d), elle a été obtenue par traitement thermique de nucléation et de croissance d'un morceau massif du verre Mo0. Dans ce cas, les cristaux d'apatite sont plus gros et ont une microstructure différente des cristaux formés dans VC2. En effet, les cristaux ont ici une forme de tubes de section hexagonale, caractéristique de la phase apatite [7-10]. Ils mesurent de 10 à 100  $\mu\text{m}$  selon l'orientation des cristaux, avec une majorité d'entre eux mesurant autour de 30-40  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des vitrocéramiques VC2 (a et c) et VC3 (b et d) synthétisées pour les expériences d’irradiation. L’aspect macroscopique des deux vitrocéramiques est présenté en médaillon dans les Figures 4a et 4b.

Une fois synthétisées, ces vitrocéramiques sont découpées sous la forme de carrés d’environ 1 cm<sup>2</sup> de surface et 2 mm d’épaisseur et l’une des faces est polie pour les expériences d’irradiation.

Finalement, les différents types d’échantillons préparés pour les expériences d’irradiation (verre, céramique et vitrocéramiques) sont présentés dans la Figure 5.



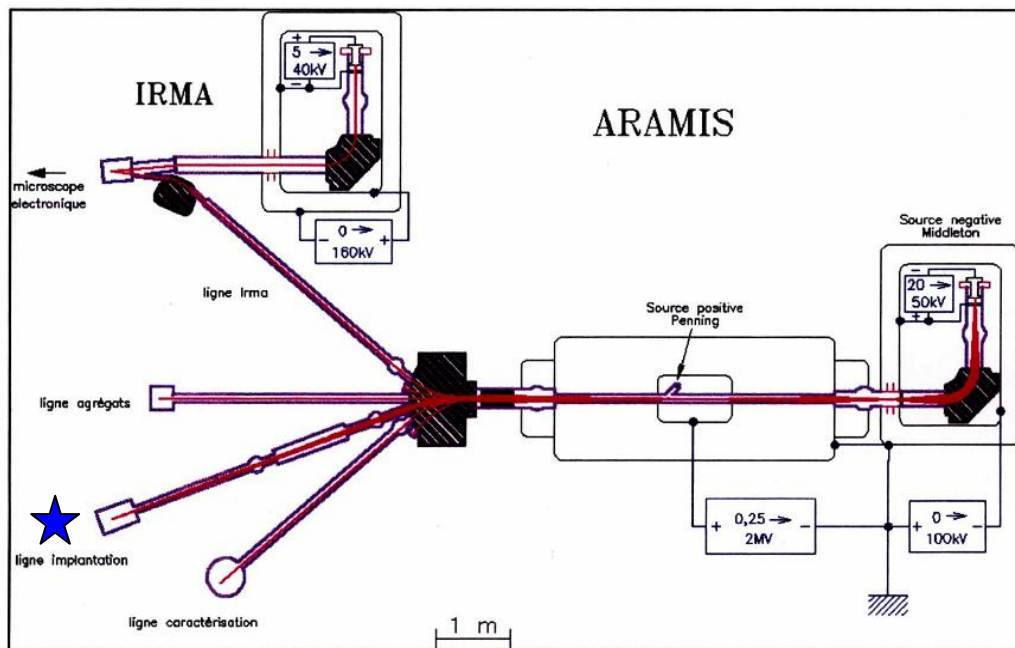
**Figure 5.** Photo des quatre types d’échantillons ayant subi des irradiations : un verre V, une céramique apatite C et deux vitrocéramiques VC2 et VC3.

### 3. Simulation de l'auto-irradiation par implantation ionique

Comme nous l'avons évoqué plus haut, deux types d'irradiation ont été réalisés sur nos différents échantillons : des irradiations aux ions lourds (Au) de faible énergie (1,9-6,75 MeV) afin de simuler les interactions nucléaires des noyaux de recul issus des désintégrations  $\alpha$ , et des irradiations aux ions lourds (Zn, Xe) de haute énergie (90, 663 et 995 MeV) afin de créer des traces électroniques amorphes. Nous décrivons en détails dans cette partie les différents ions et énergies utilisés pour nos irradiations.

#### 3.1. Irradiations externes aux ions lourds de faible énergie ( $Au^{2+}$ , $Au^{3+}$ )

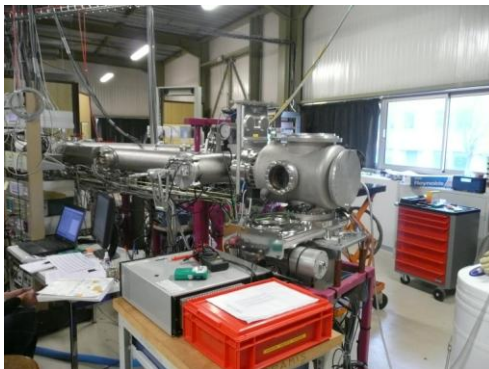
Les irradiations externes aux ions lourds de faible énergie ont été réalisées sur l'accélérateur ARAMIS du Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse (CSNSM) à Orsay (Figure 6). L'accélérateur ARAMIS peut fonctionner en mode tandem (source d'ions négatifs) ou en mode Van de Graaf (source d'ions positifs).



**Figure 6.** Schéma de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM [11]. L'étoile bleue correspond à l'endroit où nous avons placé les échantillons.

Pour les expériences d'irradiation réalisées dans cette étude, le mode tandem a été utilisé. La source d'ions négatifs à pulvérisation permet dans ce cas d'obtenir un fort courant d'ions négatifs à une énergie de 150 keV, qui sont ensuite injectés dans l'accélérateur où ils subissent une première accélération. Dans la partie centrale de l'accélérateur, les ions sont alors épluchés de leur charge négative par collision avec un gaz d'azote dans un tube éplucheur. Finalement, les ions ont une charge  $+N$  et sont accélérés une nouvelle fois vers la sortie de l'accélérateur, pour se diriger vers l'une des lignes. Dans notre cas, c'est la ligne implantation (Figures 6 et 7) qui a été utilisée pour irradier les phases pures de référence

(verre et céramique apatite), les vitrocéramiques n'ayant pas été irradiées au CSNSM mais uniquement au GANIL (voir ci-dessous § 3.2.).



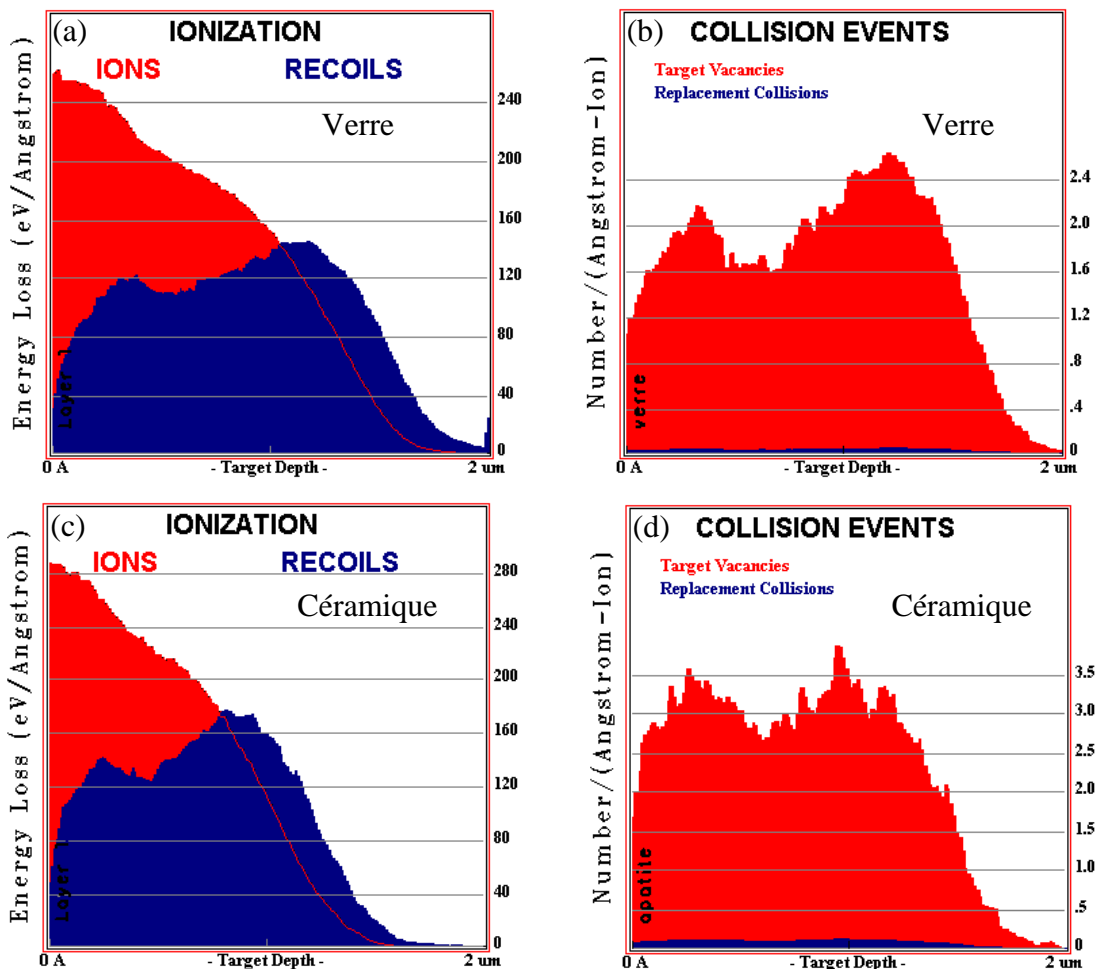
**Figure 7.** Photo de la ligne implantation de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM, avec laquelle les expériences d'irradiation ont été réalisées.

Les différents échantillons de verre et de céramique apatite polis ont été irradiés sur cette ligne de l'accélérateur ARAMIS en **mode double-énergie par des ions Au ( $\text{Au}^{2+}$  à 1,9 MeV et  $\text{Au}^{3+}$  à 6,75 MeV)**. L'intérêt de cette irradiation double énergie est d'obtenir une énergie nucléaire déposée constante sur une profondeur irradiée d'environ 1-1,5  $\mu\text{m}$ , permettant ainsi la caractérisation des zones irradiées par différentes techniques (voir plus bas § 4.). L'énergie initiale apportée par ces ions est cédée à 73 % par interactions électroniques, le reste étant dissipé sous formes d'interactions nucléaires.

La Figure 8 présente les profils des pertes d'énergie nucléaire et électronique pour le verre *V* et la céramique apatite *C*, déterminés au moyen de SRIM 2008. La profondeur d'implantation des ions dépend de la composition du matériau et de sa densité. Il apparaît ainsi que la profondeur irradiée est un peu plus importante dans le verre que dans la céramique apatite, car cette dernière est plus dense.

Six fluences différentes ont été réalisées pour ces irradiations. Elles sont répertoriées dans le Tableau 3, ainsi que les désintégrations  $\alpha$  et le nombre de dpa associés pour le verre et pour la céramique. Les expériences d'irradiation ont été dimensionnées en considérant la céramique apatite en premier lieu. Les fluences d'irradiation ont été choisies pour simuler des énergies nucléaires déposées représentatives de celles induites par des doses de désintégration  $\alpha$  comprises entre  $8 \times 10^{17}$  et  $2 \times 10^{19}$   $\alpha/\text{g}$  dans la céramique apatite, afin d'être sûr d'amorphiser cette dernière. En effet, d'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent, Weber *et al.* ont montré que la céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée au  $^{244}\text{Cm}$  s'amorphise à partir d'une dose de  $2,6 \times 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$  (soit 0,24 dpa) [12-14], tandis que la même phase irradiée aux ions lourds (Kr à 1,5 MeV) s'amorphise pour une fluence correspondant à environ 0,5 dpa [15]. En choisissant une gamme de désintégrations  $\alpha$  (et par conséquent de dpa) comprises entre  $8 \times 10^{17}$  et  $2 \times 10^{19}$   $\alpha/\text{g}$  (soit entre 0,09 et 2,80 dpa d'après le Tableau 3), nous sommes sûrs d'obtenir une phase apatite amorphe dans la zone irradiée, ce qui nous permettra de faire des comparaisons entre l'état final amorphe obtenu pour ces

irradiations, et l'état final amorphe obtenu pour la même phase irradiée avec des ions lourds de plus haute énergie (voir § 3.2.).



**Figure 8.** Profils d'endommagements électroniques (ionization) (a et c) et nucléaires (collision events) (b et d) provoqués par les irradiations aux ions Au en mode double énergie ( $Au^{2+}$  à 1,9 MeV et  $Au^{3+}$  à 6,75 MeV) dans le verre V (a et b) (densité = 2,7266) et dans la céramique apatite C (c et d) (densité = 5,1276). Les profils ont été obtenus au moyen de SRIM 2008. Les deux bosses observées sur les profils d'endommagements nucléaires du verre et de la céramique apatite (Figures 8b et 8d) correspondent aux deux énergies différentes utilisées pour ces irradiations, le maximum de perte d'énergie sous forme de collisions nucléaires n'étant pas situé à la même profondeur pour les ions  $Au^{2+}$  à 1,9 MeV et pour les ions  $Au^{3+}$  à 6,75 MeV. C'est cette différence qui nous permet, via l'irradiation en mode double énergie, d'avoir un dépôt d'énergie nucléaire globalement homogène sur l'ensemble de la profondeur irradiée (respectivement d'environ 60 et 100 eV/Å/ion pour le verre et la céramique). Les pertes d'énergie sous forme d'interactions électroniques décroissent quant à elles tout le long du parcours des ions.

La gamme de fluences choisie risque cependant d'être élevée pour l'étude du verre<sup>2</sup>. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, de Bonfils *et al.* ont montré sur des verres borosilicatés simples, irradiés à l'or en mode multi-énergie (1-3,5-7 MeV), qu'il n'y avait plus

<sup>2</sup> Les échantillons de verre et de céramique apatite ont été irradiés en même temps pour chaque fluence (ils ont été mis sur une même plaque porte-échantillon), ce qui explique que nous n'ayons pas pu dimensionner les expériences d'irradiation séparément pour les céramiques et pour les verres. Le but principal étant d'obtenir une apatite amorphisée sous irradiation, nous avons uniquement pris en compte ce critère pour choisir les fluences d'irradiation.

d'évolution, ni des propriétés du verre (densité et dureté), ni de sa structure (étudiée par spectroscopie Raman), à partir d'une fluence équivalente à un endommagement nucléaire provoqué par une accumulation de désintégrations  $\alpha$  de  $10^{18}$   $\alpha/g$  [16,17]. La gamme de fluence choisie pour notre étude est donc supérieure à la dose de saturation observée par ces auteurs (nos fluences d'irradiation correspondent à des doses de désintégrations  $\alpha$  comprises entre  $9 \times 10^{17}$  et  $1 \times 10^{19}$   $\alpha/g$  dans le verre), et nous ne devrions donc pas observer d'évolution des propriétés du verre avec la fluence d'irradiation. Ceci n'est cependant pas gênant pour notre étude puisque l'objectif principal est ici d'atteindre la saturation, afin de comparer l'état final obtenu avec celui obtenu pour les autres irradiations réalisées à plus haute énergie.

	Fluence totale (ions/cm <sup>2</sup> )	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Energie (MeV)	Désintégrations $\alpha$ ( $\alpha/g$ )		dpa	
				V	C	V	C
<b>F1</b>	$3,11 \times 10^{13}$	$6,22 \times 10^{12}$	1,9	$9 \times 10^{17}$	$8 \times 10^{17}$	0,05	0,09
		$2,49 \times 10^{13}$	6,75				
<b>F2</b>	$6,22 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^{13}$	1,9	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	0,10	0,18
		$4,97 \times 10^{13}$	6,75				
<b>F3</b>	$1,24 \times 10^{14}$	$2,49 \times 10^{13}$	1,9	$4 \times 10^{18}$	$3 \times 10^{18}$	0,20	0,37
		$9,95 \times 10^{13}$	6,75				
<b>F4</b>	$2,18 \times 10^{14}$	$4,35 \times 10^{13}$	1,9	$6 \times 10^{18}$	$6 \times 10^{18}$	0,36	0,64
		$1,74 \times 10^{14}$	6,75				
<b>F5</b>	$3,11 \times 10^{14}$	$6,22 \times 10^{13}$	1,9	$9 \times 10^{18}$	$8 \times 10^{18}$	0,51	0,92
		$2,49 \times 10^{14}$	6,75				
<b>F6</b>	$9,47 \times 10^{14}$	$2,01 \times 10^{14}$	1,9	$1 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{19}$	1,56	2,80
		$7,46 \times 10^{14}$	6,75				

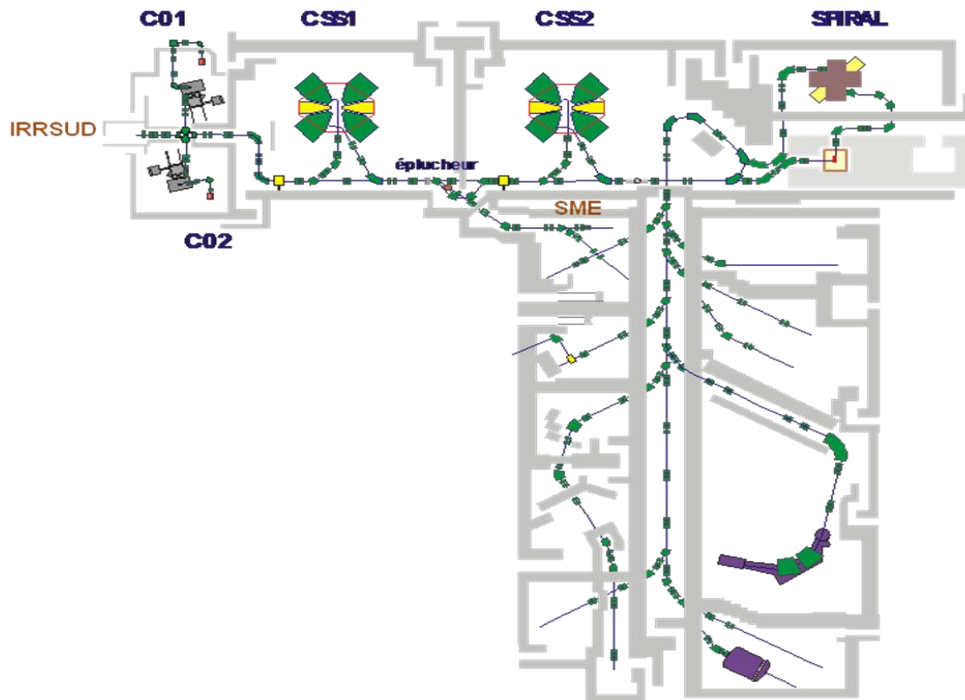
**Tableau 3.** Conditions d'irradiation du verre V et de la céramique apatite C par les ions Au.

### 3.2. Irradiations externes aux ions lourds de haute énergie ( $^{70}\text{Zn}$ et $^{129}\text{Xe}$ )

Afin d'étudier le comportement sous irradiation des vitrocéramiques (et du verre et de la céramique apatite pour comparaison avec les irradiations réalisées au CSNSM), des irradiations externes aux ions lourds de forte énergie ont été réalisées au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen. Cet accélérateur peut produire des ions plusieurs fois chargés, voire totalement épluchés, de  $^{12}\text{C}$  à  $^{238}\text{U}$ . Le faisceau est composé de ces particules avec une masse, un état de charge et une vitesse donnée. Les ions sont dans un premier temps accélérés dans un cyclotron injecteur C0 jusqu'à une énergie d'environ

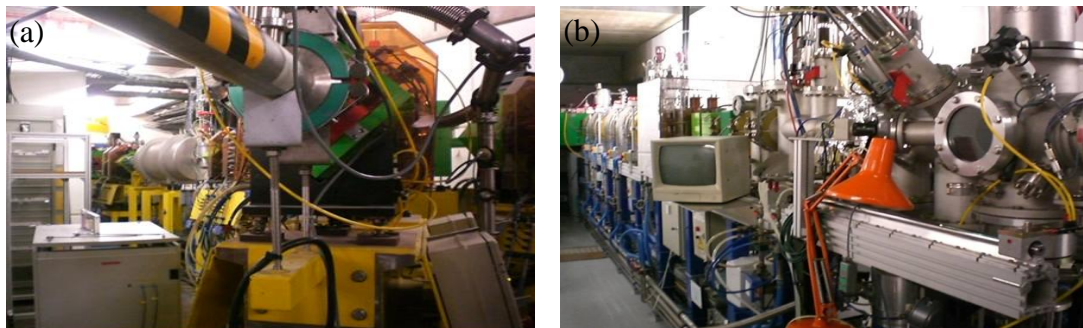


1 MeV/u (Figure 9). Ils peuvent ensuite être utilisés sur la ligne IRRSUD (IRRadiation SUD) où être injectés dans un premier cyclotron à secteurs séparés CSS1 qui les accélère jusqu'à des énergies de quelques MeV/u. A la sortie de CSS1, les ions passent à travers une feuille d'éplucheur qui accroît leur charge. Un état de charge est alors sélectionné et guidé vers la Sortie Moyenne Energie (SME) tandis qu'un autre état de charge est dirigé vers un deuxième cyclotron CSS2 pour être accéléré à des énergies pouvant atteindre plusieurs dizaines de MeV/u. Ces derniers ions sont ensuite envoyés vers la ligne HE (Haute Energie).



**Figure 9.** Schéma du GANIL.

Dans le cadre de notre étude, les différents échantillons ont été irradiés sur la ligne SME (Figure 10a) ou sur la ligne IRRSUD (Figure 10b).



**Figure 10.** Photos des lignes SME (a) et IRRSUD (b), avec lesquelles les expériences d'irradiation ont été réalisées.

Les différentes irradiations effectuées sont présentées dans le Tableau 4 (voir plus bas). Pour le dimensionnement de ces expériences d'irradiation (choix des ions, énergies, fluences), plusieurs points ont été pris en compte :

- Le premier point à considérer est le fait que **la profondeur irradiée doit être supérieure à 40 µm afin de pouvoir irradier totalement des cristaux d'apatite entourés de verre résiduel** (notamment pour VC3, Figures 4b et 4d). Pour ce faire, il faut que l'énergie de l'ion incident soit de plusieurs centaines de MeV. Pour notre étude, nous avons utilisé du Zn à 9,47 MeV/u (663MeV) et du Xe à 7,71 MeV/u (995 MeV) qui donnent dans les deux cas des profondeurs irradiées supérieures à 40 µm (voir Tableau 4). De plus, nous avons eu la possibilité de faire des expériences d'irradiations supplémentaires avec du Xe à 0,7 MeV/u (90 MeV) soit une profondeur irradiée d'environ 10 µm. Pour ces dernières expériences, seuls les échantillons des phases pures (verre V et céramique apatite C) ont été irradiés, la profondeur de pénétration des ions incidents n'avait donc pas à être aussi importante que pour l'étude des vitrocéramiques.
- Le deuxième point concerne la **création des traces amorphes**. En effet, l'amorphisation de nos cristaux d'apatite dans les vitrocéramiques et de nos échantillons de céramique apatite de référence ne peut se produire que s'il y a effectivement apparition de ces traces amorphes. Pour que ces traces soient créées dans un matériau, il faut que l'ion incident dépose une quantité d'énergie électronique par unité de longueur ( $S_e$ ) supérieure à une certaine valeur seuil. D'après Itoh *et al.*, cette valeur seuil dépend du matériau irradié et peut varier de 2 à 46 keV/nm [18]. Pour les amorphes, elle se situe autour de 4 keV/nm et pour les oxydes cristallins, elle varie de 2 à 20 keV/nm environ. A notre connaissance, le seuil d'apparition de traces amorphes dans l'apatite silicatée n'est pas connu. Cependant, d'après les études reportées sur d'autres matériaux [18] et en considérant les valeurs des  $S_e$  mises en jeu dans nos expériences d'irradiation (voir Tableau 4), le seuil d'apparition de traces devrait être dépassé.
- Le troisième point concerne le fait que **les traces amorphes créées par les excitations électroniques doivent affecter l'ensemble de la surface de l'échantillon**, de telle sorte que tous les cristaux d'apatite présents dans la zone irradiée puissent s'amorphiser. Des études reportées dans la littérature ont montré que le diamètre des traces amorphes dépend du pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident [19,20]. Les plus faibles valeurs répertoriées dans la littérature pour le diamètre des traces<sup>3</sup> sont d'environ 5 nm [2]. En utilisant cette valeur et en considérant un dépôt aléatoire des traces, il apparaît que la fluence nécessaire pour que toute la surface de l'échantillon soit recouverte est de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (avec cette fluence,

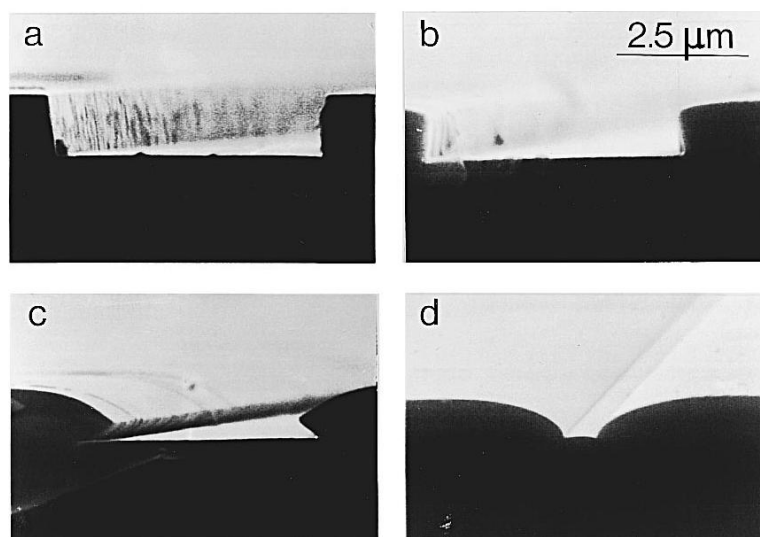
---

<sup>3</sup> Il est important de noter que le diamètre des traces peut fortement varier selon la méthode expérimentale utilisée pour les mettre en évidence (MET, attaque chimique...).



98 % de la surface du matériau sont endommagés par les traces<sup>4</sup>). C'est donc cette fluence que nous avons principalement étudiée (voir Tableau 4). Cependant, des fluences plus faibles ont également été étudiées ( $2 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$ ) afin d'essayer de mettre en évidence individuellement ces traces amorphes, ce qui est possible uniquement s'il n'y a pas de recouvrement des traces (pour une fluence de  $2 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> par exemple, 4 % de la surface du matériau sont recouverts par des traces).

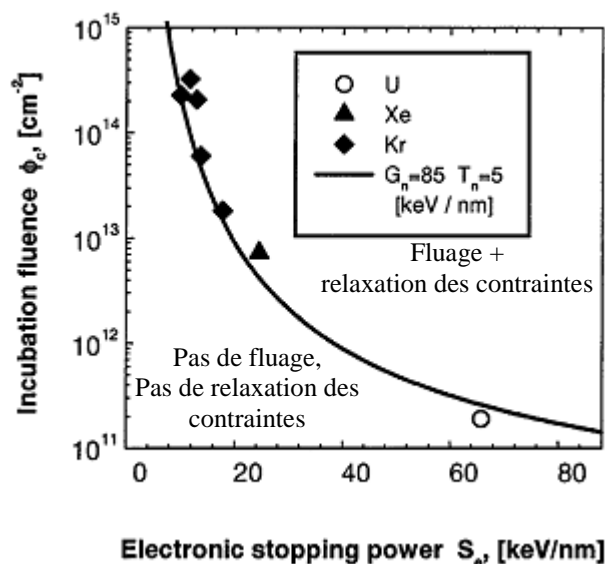
- Enfin, le dernier point à considérer concerne les effets de déformation plastique du verre sous bombardement d'ions très énergétiques, qui se manifestent par une expansion anisotrope perpendiculaire au faisceau d'ions si l'échantillon irradié n'est pas contraint et un fluage si l'échantillon est contraint, [21-23]. Pour de faibles fluences, ces phénomènes de fluage et d'expansion anisotrope ne sont pas observés et des études reportées dans la littérature sur différents types de matériaux amorphes ont montré que les effets des irradiations aux ions lourds de haute énergie (création de traces amorphes) sont similaires à ceux observés pour des irradiations aux ions lourds de plus faible énergie, dont les interactions sont dominées par les processus balistiques [24-29]. Cependant, à partir d'une certaine fluence, une déformation plastique apparaît lors des irradiations aux ions lourds de faible et haute énergies (Figure 11) [29], et ce pour tous les types de matériaux amorphes (mais il n'est, en revanche, jamais observé dans des structures cristallines) [21-37]. **L'intensité de cette déformation plastique est alors proportionnelle à la fluence ainsi qu'au pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident ( $Se$ ) et inversement proportionnelle à la température.**



**Figure 11** Micrographie d'une coupe transversale d'une tranchée dans de la silice amorphe. (a) avant irradiation (b) après irradiation Xe à 4 MeV pour une fluence de  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c) après irradiation Xe à 4 MeV pour une fluence de  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, (d) après irradiation Xe à 4 MeV pour une fluence de  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> [29].

<sup>4</sup> Le calcul du pourcentage de la surface ( $S$ ) recouverte par les traces se fait avec l'expression  $S(\%) = 100[1 - \exp(-FV)]$  où  $F$  est la fluence (en ions/cm<sup>2</sup>) à laquelle les expériences d'irradiation sont réalisées et  $V$  le volume de la trace en cm<sup>3</sup>.

De plus, le phénomène de fluage peut également être associé à une relaxation des contraintes préexistantes ou apparaissant dans le matériau au cours de l'irradiation (due au gonflement plus important de la phase cristalline par rapport à la phase vitreuse par exemple) [37]. Pour l'étude de vitrocéramiques, **cette éventuelle relaxation des contraintes dans le verre entourant les cristaux d'apatite pourrait ainsi modifier la tendance à la fissuration due à l'amorphisation et au gonflement des cristaux d'apatite**, ce qui pourrait masquer des phénomènes susceptibles de se produire dans la réalité (auto-irradiation due aux actinides). D'après Ryazanov *et al.* [37], pour des pouvoirs d'arrêt électroniques moyens compris entre 5 et 30 keV/nm, l'occurrence de ces deux phénomènes (fluage et relaxation des contraintes) requiert une certaine fluence, appelée fluence d'incubation  $\Phi_c$ , qui dépend du pouvoir d'arrêt électronique, de la température d'irradiation et des propriétés du matériau amorphe. Dans la Figure 12, ces auteurs révèlent l'influence du pouvoir d'arrêt électronique sur la fluence d'incubation pour un alliage amorphe  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ . Ryazanov *et al.* mettent ainsi en évidence le fait que plus le pouvoir d'arrêt électronique est faible, plus la valeur de la fluence d'incubation est élevée.



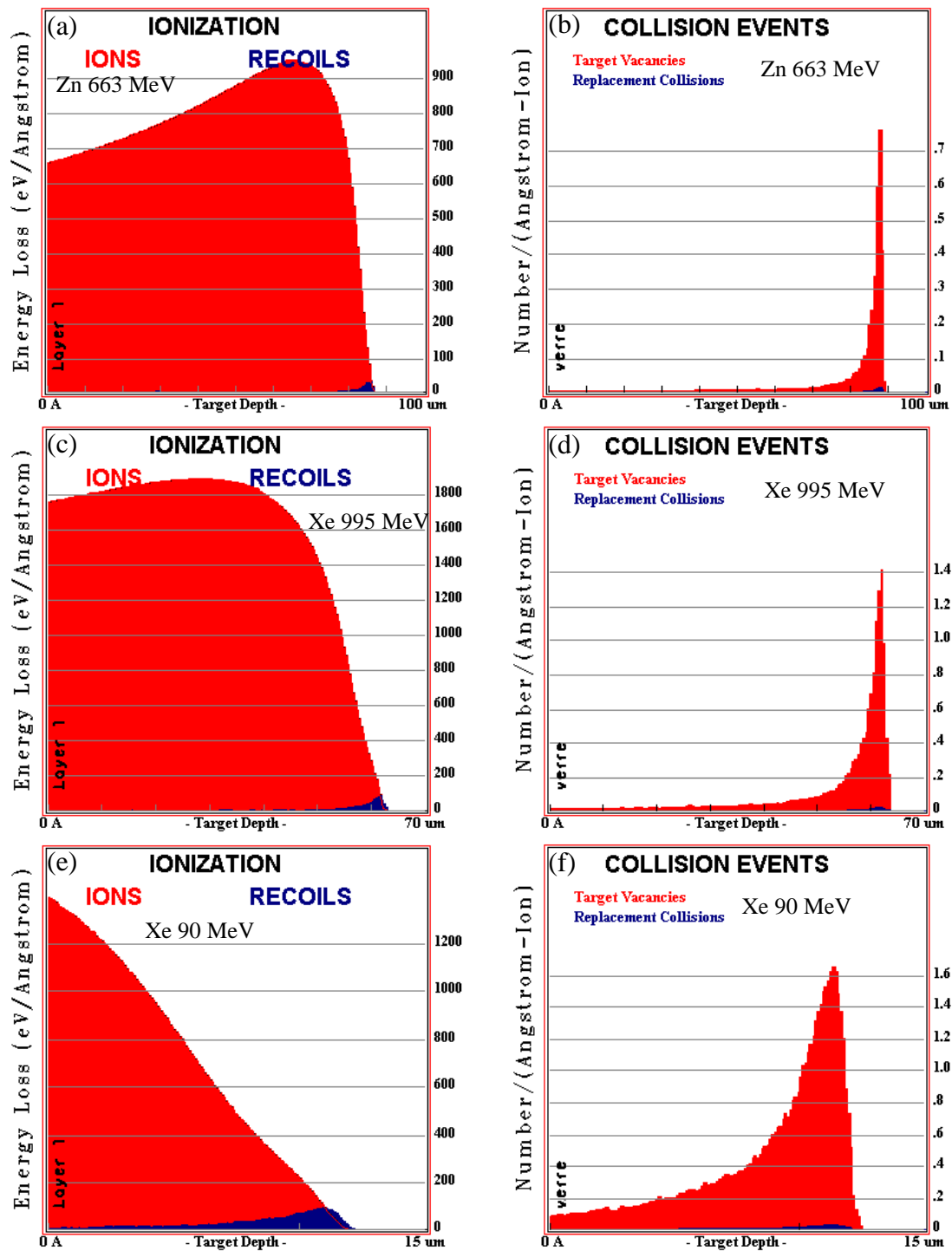
**Figure 12.** Influence du pouvoir d'arrêt électronique ( $S_e$ ) sur la fluence d'incubation ( $\Phi_c$ ) d'un alliage amorphe  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ . Les irradiations ont été réalisées avec trois ions lourds différents (U, Xe et Kr), afin d'obtenir une large gamme de perte d'énergie par interaction électronique [37].

Ainsi, pour notre étude, nous avons choisi deux ions (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) avec des pouvoirs d'arrêt électronique différents (respectivement 6,5 et 17,5 keV/nm pour le verre, Tableau 4). L'objectif est ici d'obtenir des comportements différents du verre pour les deux pouvoirs d'arrêt électronique choisis et pour une même fluence d'irradiation. En effet, dans le cas où le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident ( $S_e$ ) est relativement faible ( $S_e = 6,5$  keV/nm), la fluence à laquelle nous réalisons nos expériences d'irradiation ( $2 \times 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) pourrait être inférieure à la fluence d'incubation, à savoir qu'aucun phénomène de fluage et de relaxation des contraintes ne seraient observés (Figure 12). Au contraire, dans le cas où  $S_e$  est plus élevé

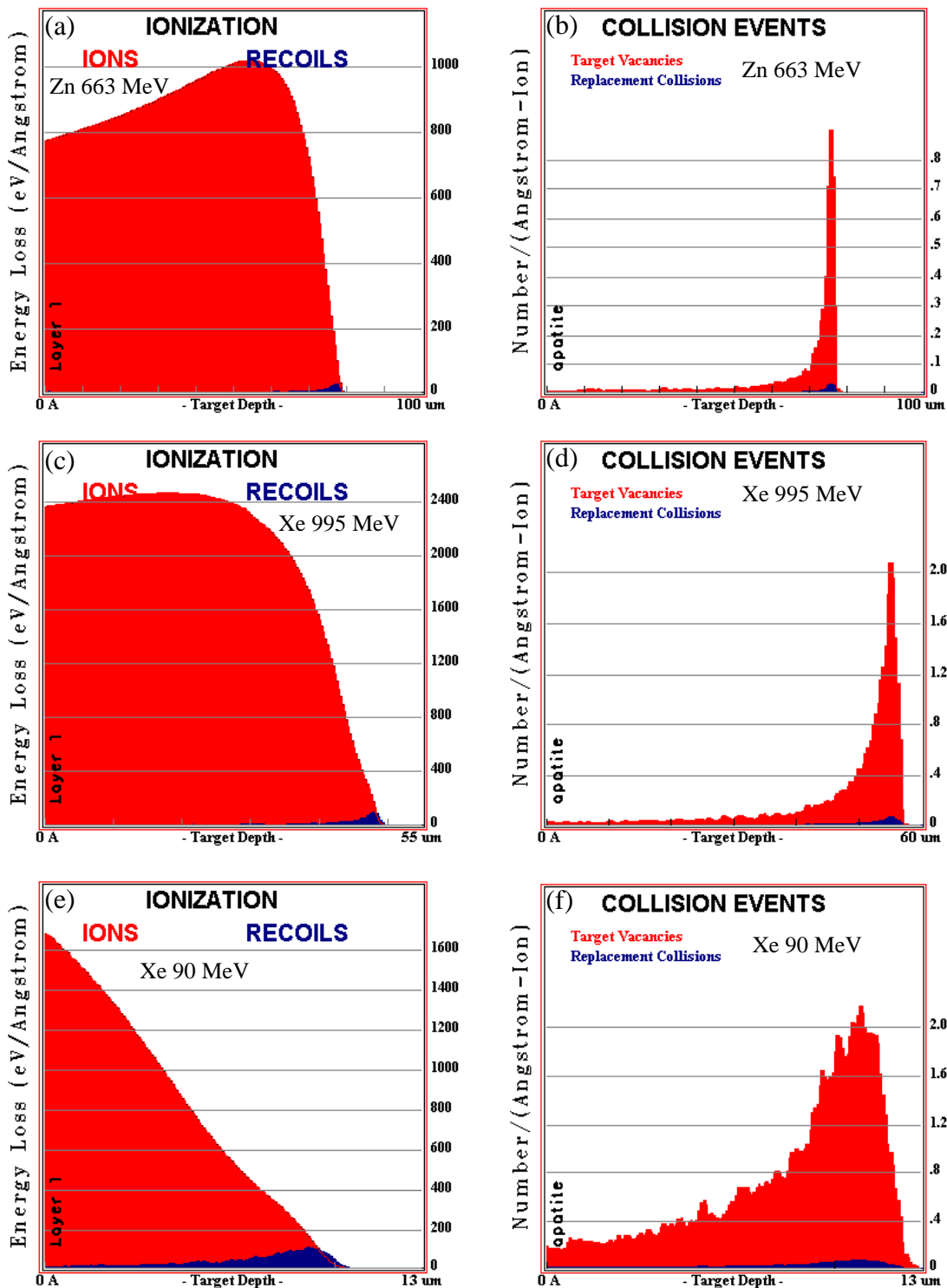
( $S_e = 17,5$  keV/nm), la fluence à laquelle nous réalisons nos expériences d'irradiation risque d'être supérieure à la fluence d'incubation, ce qui signifie que des phénomènes de fluage et de relaxation des contraintes pourraient apparaître. En conséquence, si le comportement du verre est différent pour les deux irradiations (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) mettant en jeu des pouvoirs d'arrêt électronique différents, nous aurons un moyen de comparaison pour déterminer si, lorsque nos vitrocéramiques deviennent totalement amorphes dans la zone irradiée, nous sommes à une fluence inférieure à la fluence d'incubation ou non, et par conséquent si nous risquons d'observer des fissures induites par l'irradiation (et dues au gonflement des cristaux) dans nos matériaux ou non (dans le cas où la fluence d'irradiation à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> serait supérieure à la fluence d'incubation et que les phénomènes de fluage et de relaxations des contraintes auraient lieu).

Echantillon	ion	Energie (MeV)	Profondeur irradiée (µm)	$S_e$ (keV/nm)	$S_n$ (keV/nm)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )
V	Zn	663	85	6,5	$4 \times 10^{-3}$	$10^{12}$
						$2 \times 10^{13}$
C	Zn	663	65	9,2	$6,2 \times 10^{-3}$	$10^{12}$
						$2 \times 10^{13}$
VC2	Zn	663	---	---	---	$2 \times 10^{13}$
VC3	Zn	663	---	---	---	$2 \times 10^{13}$
V	Xe	995	61	17,5	$1,5 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{13}$
						$2 \times 10^{13}$
C	Xe	995	47	24,2	$2,2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{13}$
						$2 \times 10^{13}$
VC2	Xe	995	---	---	---	$2 \times 10^{13}$
VC3	Xe	995	---	---	---	$2 \times 10^{13}$
V	Xe	90	11	13,9	$1,1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{11}$
						$2 \times 10^{13}$
C	Xe	90	9	17,5	0,164	$10^{14}$
						$2 \times 10^{13}$
						$10^{14}$

**Tableau 4.** Conditions d'irradiation du verre V, de la céramique apatite C et des deux vitrocéramiques VC2 et VC3.  $S_e$  correspond au pouvoir d'arrêt électronique de l'ion et  $S_n$  à son pouvoir d'arrêt nucléaire. Les valeurs de la profondeur irradiée, de  $S_e$  et de  $S_n$  ont été obtenues au moyen de SRIM 2008. Ces valeurs n'ont pas été déterminées pour les vitrocéramiques.



**Figure 13.** Profils d'endommagements électroniques (ionization) (a, c et e) et nucléaires (collision events) (b, d et f) provoqués par les irradiations aux ions Zn à 663 MeV (a et b), aux ions Xe à 995 MeV (c et d) et aux ions Xe à 90 MeV (e et f) dans le verre V ( $d = 2,7266$ ). Les profils ont été obtenus au moyen de SRIM 2008. Pour les ions de plus haute énergie (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), le dépôt d'énergie électronique par unité de longueur est d'ailleurs quasiment homogène sur l'ensemble de la profondeur irradiée. En revanche, pour les irradiations aux ions Xe à 90 MeV, le dépôt d'énergie électronique par unité de longueur décroît progressivement tout le long du parcours de l'ion (et donc de la profondeur irradiée). Le dépôt d'énergie nucléaire par unité de longueur n'est quant à lui pas réparti de façon homogène au sein de la zone irradiée et se situe principalement en fin de parcours des ions incidents.



**Figure 14.** Profils d'endommagements électroniques (a, c et e) et nucléaires (b, d et f) provoqués par les irradiations aux ions Zn à 663 MeV (a et b), aux ions Xe à 995 MeV (c et d) et aux ions Xe à 90 MeV (e et f) dans la céramique apatite C ( $d = 5,1276$ ). Les profils ont été obtenus au moyen de SRIM 2008. Ces profils d'endommagements sont très similaires à ceux obtenus pour le verre V (Figure 13). La seule différence concerne principalement la profondeur irradiée qui est toujours un peu plus faible pour la céramique que pour le verre (ceci étant lié à la composition et à la densité des matériaux).

Finalement, Les Figures 13 et 14 présentent les profils des pertes d'énergie nucléaire et électronique, respectivement pour le verre V et la céramique apatite C, déterminés au moyen de SRIM 2008 pour ces irradiations aux ions lourds de haute énergie. De la même façon que

pour les irradiations de faible énergie présentées précédemment (Figure 8), la profondeur irradiée est plus importante dans le verre que dans la céramique, et ce pour les trois ions et énergies étudiées (Zn 663 MeV, Xe 995 MeV et Xe 90 MeV).

De plus, ces profils d'endommagements électroniques et nucléaires présentés dans les Figures 13 et 14 révèlent clairement les différences entre ces irradiations aux ions lourds de haute énergie et les irradiations aux ions lourds de faible énergie vues précédemment. Dans le cas présenté ici, selon l'ion et l'énergie, entre 97 et 99,8 % de l'énergie initiale est dissipée sous forme d'interactions électroniques. La part liée aux interactions nucléaires est donc quasiment nulle et négligeable dans ce cas (contrairement aux irradiations aux ions lourds de faible énergie où 27 % de l'énergie est dissipée sous forme d'interactions nucléaires qui vont gouverner les modifications macroscopiques et structurales des matériaux sous irradiation).

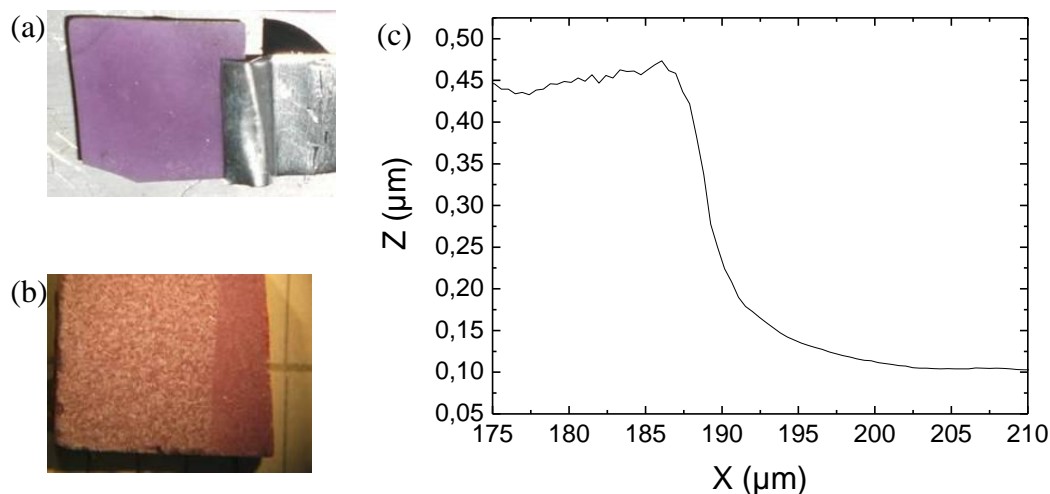
## 4. Techniques d'analyses employées

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser les échantillons avant et après irradiation. Nous présentons l'ensemble de ces techniques dans cette partie.

### 4.1. Caractérisations macroscopiques des échantillons

#### 4.1.1. Mesure du gonflement

La mesure du gonflement des matériaux irradiés est basée sur la technique d'interférométrie optique. Un masque (une feuille d'aluminium d'environ 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) est disposé sur une partie de l'échantillon avant irradiation (Figure 15a). L'implantation des ions provoque un gonflement du matériau qui se traduit au niveau du masque par l'apparition d'une marche (Figures 15b et 15c).



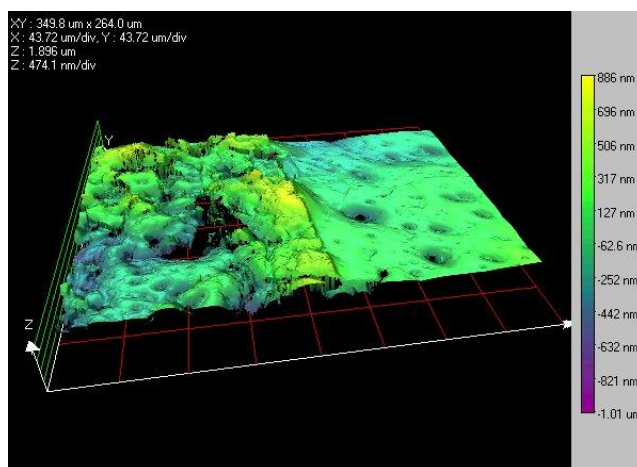
**Figure 15.** Echantillon de céramique apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . (a) avant irradiation, (b) après irradiation Xe à 90 MeV pour une fluence de  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (c) profil de hauteur de marche correspondant, déterminé par interférométrie.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire du Comportement à Long Terme (LCLT) du CEA Marcoule. Le dispositif optique à haute résolution utilisé est un interféromètre avec un laser rouge qui passe à travers l'objectif d'un microscope pour atteindre la surface à analyser. Le prisme de l'interféromètre réfléchit la moitié du faisceau incident sur la surface à analyser et l'autre moitié sur un miroir de référence. La combinaison des deux signaux génère des franges d'interférence. Pendant la mesure, un système de déplacement piézo-électrique déplace le miroir de référence d'une quantité connue pour provoquer un décalage de phase entre l'objectif et le faisceau de référence. Le système enregistre alors l'intensité de la frange centrale pour les différents décalages de phase en fonction de  $z$ . Ainsi, avec un traitement indépendant pour chaque pixel, il est possible d'obtenir des profils 3D (Figure 16).

Pour chaque échantillon, la mesure de la hauteur de marche observée a été réalisée six fois à différents endroits (à l'interface entre la zone saine et la zone irradiée) afin d'obtenir une valeur moyenne. Il est alors possible d'en déduire la valeur du gonflement, connaissant la profondeur d'implantation des ions (d'après SRIM) [1,16,38,39] :

$$G(\%) = \frac{100Z}{P} \quad (1)$$

Avec  $Z$  la hauteur de marche en nm et  $P$  la profondeur d'implantation des ions en nm.



**Figure 16.** Profil 3D de la surface d'une céramique apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  irradiée à  $2 \times 10^{13} \text{ Xe/cm}^2$  (90 MeV). La zone masquée qui n'a pas été irradiée est à droite de l'image. Un gonflement significatif de la zone irradiée est observé, mais également beaucoup de défauts avec des différences de hauteur parfois trop importantes pour être mesurées (d'où la présence de trous virtuels à certains endroits, qui correspondent à des valeurs de  $z$  trop différentes pour pouvoir être mesurées).

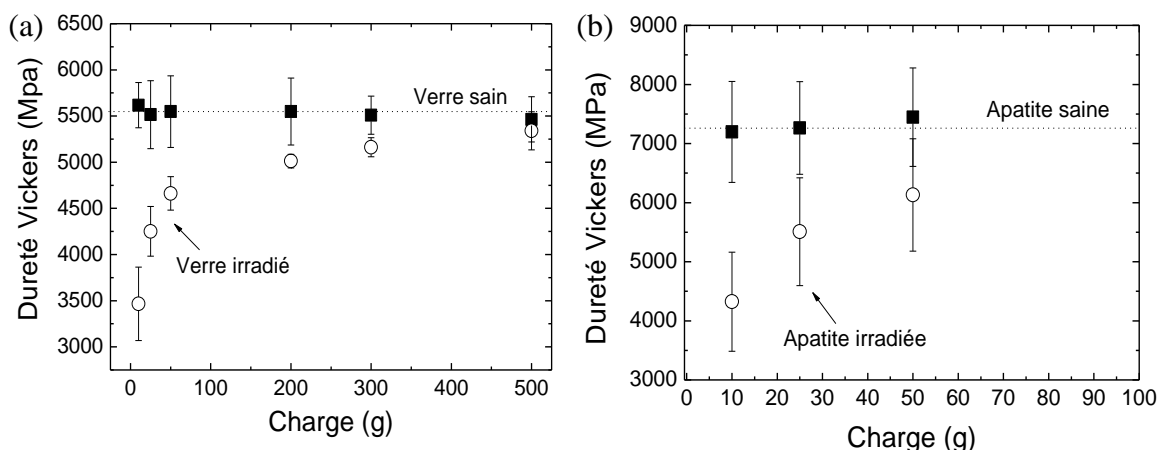
#### 4.1.2. Mesure de dureté

La dureté des matériaux étudiés a été mesurée sur des échantillons polis avec un micro-indenteur Vickers MHT-200, au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces à ChimieParisTech. L'indentation consiste à appliquer une force  $F$  sur une surface, par l'intermédiaire d'un indenteur de type Vickers (pyramide en diamant à base carrée dont les côtés opposés font un angle de  $136^\circ$ ). La dureté Vickers est obtenue à partir de la mesure de la longueur des diagonales de l'empreinte, selon l'expression :

$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} \quad (2)$$

Avec  $H_v$ , la microdureté exprimée en MPa,  $F$  la force appliquée (en N) et  $d$  la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (en mm). Pour chaque caractérisation, la dureté est déduite de la moyenne de 10 indentations. Le temps de charge pour tous les tests est de 5 s.

Etant donné que la zone irradiée est localisée au niveau de la surface de l'échantillon (entre 1 et 80  $\mu\text{m}$  de profondeur selon l'irradiation réalisée), il est important de bien définir les conditions expérimentales des essais d'indentation, afin d'obtenir une information représentative de la zone irradiée. Dans cette optique, des mesures ont été réalisées sur un verre sain, un verre irradié, une céramique apatite saine et une céramique apatite irradiée, en faisant varier la masse du chargement entre 10 et 500 g. Les Figures 17a et 17b présentent les résultats de ces essais. Il apparaît ainsi que plus la charge est importante, plus la dureté obtenue est représentative du matériau non irradié. Ceci est en accord avec des résultats reportés dans la littérature pour le même type de matériaux [16,17,40], qui ont montré que pour une charge de 10 g, le volume du matériau sain sondé devrait représenter moins de 10 % du volume total sondé. Par conséquent, toutes nos mesures de dureté ont été réalisées avec un chargement de 10 g.



**Figure 17.** Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge pour (a) un verre sain et un verre irradié à l'or à la fluence maximale (F6) et (b) une céramique apatite saine et irradiée à l'or à la fluence maximale (F6). La dureté Vickers n'a pas pu être mesurée pour la céramique apatite pour des chargements supérieurs à 50 g car au-delà de cette charge, le matériau est trop dégradé et il est impossible de mesurer la longueur des diagonales de l'empreinte.

## 4.2. Caractérisations structurales et microstructurales des échantillons

### 4.2.1. Spectroscopie Raman

Pour les études structurales menées par spectroscopie Raman, deux dispositifs ont été utilisés. Le premier est le spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon HR800 du Groupe Electrochimie et Spectroscopie des Matériaux (GESMAT) de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est, qui a été utilisé dans les mêmes conditions expérimentales que celles présentées dans le



chapitre 2 de la partie A de la thèse. Le deuxième dispositif est le spectromètre UV ARAMIS (Jobin-Yvon) du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de Lyon, qui a été utilisé pour réaliser des cartographies suivant la profondeur, sur la tranche des échantillons irradiés. Lors de l'utilisation de ce spectromètre UV ARAMIS, la longueur d'onde de 325 nm d'un laser He-Cd a été utilisée comme source excitatrice. Les mesures ont été réalisées avec un objectif x40<sup>5</sup>. Chaque spectre a été enregistré sur une gamme d'énergie variant de 200 à 1600 cm<sup>-1</sup> en utilisant un réseau 2400 traits/mm et un trou de 200 µm. L'acquisition consiste en 7 accumulations successives de 80 s chacune (durée totale d'acquisition de 560 s pour un spectre).

#### 4.2.2. Diffraction des rayons X

##### 4.2.2.1. Mode $\theta$ -2 $\theta$

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons irradiés aux ions lourds de haute énergie ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre 2 de la partie A de la thèse. En effet, la profondeur de pénétration des rayons X étant toujours inférieure à la profondeur irradiée pour ces échantillons<sup>6</sup>, il n'y a pas eu besoin d'enregistrer ces diffractogrammes dans des conditions particulières. Les seules différences avec les conditions expérimentales utilisées dans la partie A de la thèse concernent le changement du masque 15 mm par un masque 5 mm et l'arrêt de la rotation du porte échantillon, afin d'être sûr de ne pas sonder la zone de la surface qui a été cachée par un masque pour les mesures de gonflement.

##### 4.2.2.2. Incidence rasante

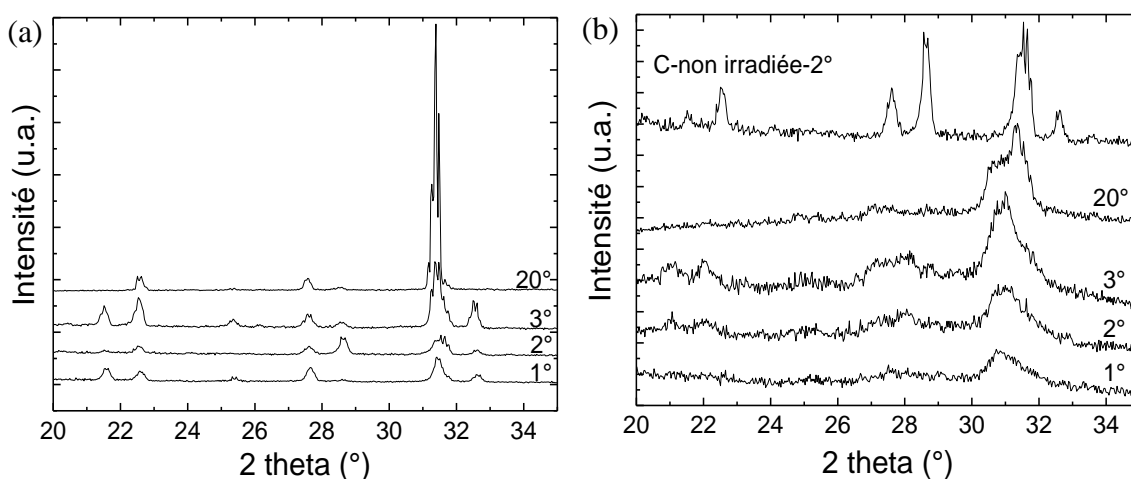
Pour les échantillons irradiés aux ions lourds de faible énergie, la profondeur de pénétration des rayons X dans un montage  $\theta$ -2 $\theta$  classique est supérieure à la profondeur irradiée, qui n'est dans ce cas que de 1-1,5 µm (voir Figure 8). Pour caractériser ces échantillons, nous avons donc utilisé le diffractomètre en incidence rasante. Au lieu du mode  $\theta$ -2 $\theta$ , l'incidence du faisceau sur l'échantillon a été fixée (angle oméga très petit), et le signal diffracté a été collecté en fonction de l'angle, toujours noté 2 $\theta$ . Comme il n'est plus possible d'utiliser le cercle de focalisation comme dans le mode  $\theta$ -2 $\theta$ , la divergence verticale du faisceau a été réduite par des fentes de divergence et d'anti-diffusion de 1/8 mm et 1/4 mm respectivement.

<sup>5</sup> Afin de limiter l'absorption dans l'UV lorsque le laser passe à travers les optiques, le grossissement de l'objectif est limité à x40.

<sup>6</sup> La profondeur de pénétration des X est calculée à partir de l'expression  $I = I_0 \exp(-\mu\rho x)$ , où  $\mu\rho$  est le coefficient d'absorption linéaire ( $\mu$  est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon et  $\rho$  sa densité) et  $x$  le chemin parcouru par les photons X dans le matériau. Ainsi, dans la gamme 20-80°2 $\theta$ , la profondeur de pénétration des rayons x est au maximum de 75 et 10 µm (pour  $\theta_{\max} = 40^\circ$ ), respectivement pour le verre et la céramique et donc entre ces deux valeurs pour les vitrocéramiques. Pour les irradiations aux ions lourds de haute énergie, les profondeurs irradiées (voir Tableau 4) seront donc toujours supérieures aux profondeurs de pénétration des rayons X, ce qui rend possible l'utilisation du mode  $\theta$ -2 $\theta$  pour la caractérisation de ces échantillons.

Par ailleurs, un collimateur arrière de  $0,18^\circ$  a été placé dans le faisceau diffracté afin de ne collecter que l'intensité correspondant à la direction  $2\theta$  effectivement mesurée. Ce mode de mesure a pour conséquence une baisse considérable de l'intensité et donc du rapport signal/bruit, liée au fait que l'intensité du faisceau incident se trouve distribuée sur toutes les directions diffractées, ainsi qu'à la réduction verticale du faisceau et à la réduction de l'intensité collectée à travers le collimateur. Pour compenser, la durée de l'acquisition a été augmentée et une partie seulement du diffractogramme a été mesurée.

Les mesures ont donc été réalisées à température ambiante, sur un domaine de mesure  $2\theta = 20-35^\circ$  avec un pas de  $0,03^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 20 s, soit une durée totale d'acquisition de 2 h 45 min par diffractogramme. Afin de déterminer l'angle d'incidence à utiliser pour ces acquisitions, l'effet de ce paramètre a été étudié au préalable pour la céramique apatite saine et la céramique apatite irradiée à l'or à la fluence F1 (Figure 18).



**Figure 18.** Influence de l'angle d'incidence des rayons X (montage en incidence rasante) sur l'allure des diffractogrammes (a) d'un morceau massif de la céramique apatite saine et (b) d'un morceau massif de la céramique apatite irradiée à l'or (1,9-6,75 MeV) à la fluence F1. Certains pics de diffraction n'apparaissent pas pour tous les angles d'incidence des rayons X à cause de l'orientation préférentielle liée au fait que les diffractogrammes ne sont pas enregistrés à partir d'une poudre mais à partir d'un morceau massif. Il n'y a donc pas d'orientation aléatoire des grains et certains plans diffractent préférentiellement par rapport à d'autres.

La Figure 18a, qui présente les diffractogrammes de la céramique apatite saine en fonction de l'angle d'incidence ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$  et  $20^\circ$ ) révèle que ce dernier n'a pas d'effet sur la position des pics de diffraction. En revanche, lorsque la céramique apatite a été irradiée, l'angle d'incidence a un effet sur les diffractogrammes obtenus. En effet, la Figure 18b révèle le fait que plus l'angle est élevé, plus les diagrammes de rayons X intègrent des données sur la zone non irradiée de l'échantillon. Ainsi, d'après cette figure, un angle d'incidence de  $2^\circ$  semble être un bon compromis pour sonder uniquement la zone irradiée tout en ayant le plus de signal possible. Ceci est confirmé par le calcul de la pénétration des X pour la céramique apatite à l'énergie de la raie  $K\alpha$  du cuivre. En effet, avec l'expression présentée dans la note de bas de page n°6, il apparaît que la profondeur de pénétration des X est de 250, 500 et 750 nm respectivement pour des angles d'incidence de  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  et  $3^\circ$ . C'est donc l'angle d'incidence de  $2^\circ$  que nous avons utilisé pour l'ensemble des diffractogrammes enregistrés en incidence rasante.

#### 4.2.3. Microscopie électronique à balayage

Concernant les études réalisées par microscopie électronique à balayage, les échantillons ont été observés dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre 2 de la partie A.

## 5. Conclusions du chapitre 2

Les objectifs généraux concernant cette partie de la thèse sont de comprendre les modifications structurales induites par les désintégrations  $\alpha$  dans un verre partiellement cristallisé en apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , et d'étudier l'influence de la microstructure (taille des cristaux) sur la résistance à l'irradiation de ce verre dévitrifié. L'intérêt de ce travail est d'apporter des premiers éléments de réponse sur la possibilité ou non d'accepter la présence de tels cristaux au sein de la matrice vitreuse HTC.

L'originalité de ce travail réside dans le choix d'irradier des vitrocéramiques aux ions lourds de haute énergie dans l'optique d'obtenir le même état endommagé final que celui obtenu par les désintégrations  $\alpha$  (auto-irradiation). Les vitrocéramiques ont été caractérisées par diverses techniques (interférométrie, Raman, DRX, MEB) afin d'obtenir le plus d'information possible sur les modifications macroscopiques, microstructurales et structurales susceptibles de ce produire sous irradiation. De plus, la mise en place d'une comparaison entre irradiations aux ions lourds de basse et haute énergies sur des matériaux de référence (verre et céramique apatite) doit nous permettre de justifier la représentativité de l'étude menée sur les vitrocéramiques.

## 6. Références bibliographiques

- [1] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).
- [2] S. Moll, L. Thomé, F. Garrido, L. Vincent, G. Sattonnay, J. M. Costantini, J. Jagielsky, A. Benyagoub, M. Behar, Nucl. Intsrum. Methods Phys. Res. B 266 (2008) 3048.
- [3] S. Moll, L. Thomé, G. Sattonnay, F. Garrido, L. Vincent, J. Jagielsky, T. Thomé, Vacuum 83 (2009) S61.
- [4] S. Moll, L. Thomé, L. Vincent, F. Garrido, G. Sattonnay, T. Thomé, J. Jagielsky, J. M. Costantini, J. Appl. Phys. 105 (2009) 023512.
- [5] S. Moll, L. Thomé, G. Sattonnay, A. Debelle, F. Garrido, L. Vincent, J. Jagielsky, J. Appl. Phys. 106 (2009) 073509.
- [6] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Legros, M. Herbst-Ghysel, F. Garrido, J. M. Constantini, C. Trautmann, Nucl. Intsrum. Methods Phys. Res. B 266 (2008) 3043.
- [7] J. Felsche, J. Solid State Chem. 5 (1972) 266
- [8] D. Zhao, L. Li, L.L. Davis, W. J. Weber, R. C. Ewing, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 663 (2001) 199
- [9] L. Delorme, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans (1998).
- [10] A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 712.
- [11] A. Audren, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen/Basse Normandie (2007).

- [12] W. J. Weber, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1729.
- [13] W. J. Weber, *Radiat. Eff.* 77 (1983) 295.
- [14] W. J. Weber, R. C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 713 (2002).
- [15] W. J. Weber, L. M. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 91 (1994) 63.
- [16] J. de Bonfils, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2007) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit\\_these\\_Julien\\_de\\_Bonfils.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit_these_Julien_de_Bonfils.pdf).
- [17] J. de Bonfils, S. Peugeot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, B. Champagnon, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 388.
- [18] N. Itoh, D. M. Duffy, S. Khakshouri, A. M. Stoneham, *J. Phys. Condes. Matter* 21 (2009) 474205.
- [19] J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski, G. Possnert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 245 (2006) 269.
- [20] J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski, G. Possnert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 243 (2006) 119.
- [21] H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.* 246 (1997) 244.
- [22] A. Audouard, E. Balanzat, S. Bouffard, J. C. Jousset, A. Chamberod, A. Dunlop, D. Lesueur, G. Fuchs, R. Spohr, J. Vetter, L. Thomé, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 59/60 (1991) 414.
- [23] A. Audouard, J. Dural, M. Toulemonde, A. Lovas, G. Szenes, L. Thomé, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 107 (1996) 185-188.
- [24] A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumunzer, G. Saemannschenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 65 (1992) 228.
- [25] A. Benyagoub, S. Klaumunzer, M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 146 (1998) 449.
- [26] A. Hedler, S. Klaumunzer, W. Wesch, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 242 (2006) 85.
- [27] S. Klaumunzer, *Nucl. Tracks Radiat. Measurements* 19 (1991) 91.
- [28] S. Klaumunzer, C. L. Li, S. Löffler, M. Rammensee, G. Schumacher, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 39 (1998) 665.
- [29] E. Snoeks, A. Polman, C. A. Volkert, *Appl. Phys. Letters* 65 (1994) 2487.
- [30] A. Benyagoub, S. Klaumunzer, *Radiat. Eff. and Def. Solids* 126 (1993) 105.
- [31] A. Benyagoub, S. Löffler, L. Thomé, J. C. Dran, F. Garrido, A. Dunlop, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 64 (1992) 684.
- [32] F. Garrido, A. Benyagoub, A. Chamberod, J. C. Dran, A. Dunlop, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 115 (1996) 430.
- [33] A. Gutzmann, S. Klaumunzer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 127 (1997) 12.
- [34] S. Klaumunzer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 225 (2004) 136.
- [35] L. Thomé, F. Garrido, J. C. Dran, A. Benyagoub, S. Klaumunzer, A. Dunlop, *Phys. Rev. Letters* 68 (1992) 808.
- [36] H. Trinkaus, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 146 (1998) 204.
- [37] A. I. Ryazanov, H. Trinkaus, A. E. Volkov, *Phys. Rev. Letters* 84 (2000) 919.
- [38] S. Peugeot, J.-L. Loubet, S. Pavan, S. Henry, C. Peaucelle, V. Picot, X. Deschanel, P. Nivet, proceeding du congrès Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon, France.
- [39] V. Picot, X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A.M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, *J. Nucl. Mater.* 381 (2008) 290.
- [40] S. Peugeot, P.-Y. Noël, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 246 (2006) 379.



# Chapitre 3

## Effets d'irradiations aux ions lourds dans un verre, une céramique apatite et deux vitrocéramiques à base d'apatite

<b>1. EFFETS DES IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS DE FAIBLE ENERGIE (AU 1,9-6,75 MEV EN MODE DOUBLE ENERGIE) .....</b>	<b>248</b>
1.1. ETUDE DU VERRE ALUMINOBOROSILICATE .....	248
1.1.1. Etude du gonflement.....	248
1.1.2. Etude de la dureté .....	250
1.1.3. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	251
1.2. ETUDE DE LA CERAMIQUE APATITE.....	254
1.2.1. Etude du gonflement.....	254
1.2.2. Etude de la dureté .....	256
1.2.3. Etude de l'amorphisation par DRX.....	257
1.2.4. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	257
<b>2. EFFETS DES IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS (ZN, XE) DE HAUTE ENERGIE - INFLUENCE DU POUVOIR D'ARRET ELECTRONIQUE .....</b>	<b>260</b>
2.1. ETUDE DU VERRE.....	260
2.1.1. Etude du gonflement.....	260
2.1.2. Etude de la dureté .....	262
2.1.3. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	263
2.2. ETUDE DE LA CERAMIQUE APATITE.....	268
2.2.1. Etude du gonflement.....	268
2.2.2. Etude de la dureté .....	270
2.2.3. Etude de l'amorphisation par DRX.....	270
2.2.4. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	271
2.3. COMPARAISON DES PHASES DE REFERENCES (VERRE, CERAMIQUE APATITE) IRRADIEES AUX IONS LOURDS DE BASSE ET HAUTE ENERGIES .....	276
2.4. ETUDE DES VITROCERAMIQUES.....	278
2.4.1. Etude du gonflement.....	279
2.4.2. Etude de la dureté de la phase vitreuse.....	281
2.4.3. Etude de l'amorphisation de la phase cristalline apatite par DRX.....	282
2.4.4. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	282
2.4.5. Etude microstructurale par MEB.....	284
<b>3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 .....</b>	<b>290</b>
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>292</b>



## **Chapitre 3**

# **Effets d'irradiations aux ions lourds dans un verre, une céramique apatite et deux vitrocéramiques à base d'apatite**

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, les phases pures (verre aluminoborosilicaté riche en terre rare (Nd) et céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) ont été irradiées aux ions lourds de faible (Au à 1,9-6,75 MeV) et haute (Xe à 90 MeV, Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV) énergies afin d'établir une comparaison entre les états finaux des matériaux, obtenus pour les deux types d'irradiation. Deux vitrocéramiques (deux échantillons constitués de cristaux d'apatite de tailles différentes, Figure 4 dans le chapitre précédent) ont quant à elles été irradiées uniquement aux ions lourds de haute énergie (Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV) de façon à irradier une profondeur plus grande de matière. Ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'étude des effets d'irradiation pour ces différents échantillons. Ainsi, nous nous intéresserons dans un premier temps aux résultats obtenus pour les irradiations aux ions lourds de faible énergie dans les phases pures de référence. Nous présenterons dans un second temps les effets d'irradiation aux ions lourds de haute énergie dans les phases pures de référence et dans les vitrocéramiques et nous ferons une comparaison des deux types d'irradiation réalisés dans ce travail de thèse.

### **1. Effets des irradiations aux ions lourds de faible énergie (Au 1,9-6,75 MeV en mode double énergie)**

Dans cette partie, nous nous intéressons aux dégâts macroscopiques et structuraux générés dans le verre et la céramique apatite soumis à des irradiations à l'or en mode double énergie (1,9-6,75 MeV), pour six fluences variant de  $3,11 \times 10^{13}$  (F1) à  $9,47 \times 10^{14}$  (F6)  $\text{Au}/\text{cm}^2$  (voir § 3.1. du chapitre précédent pour plus de détails).

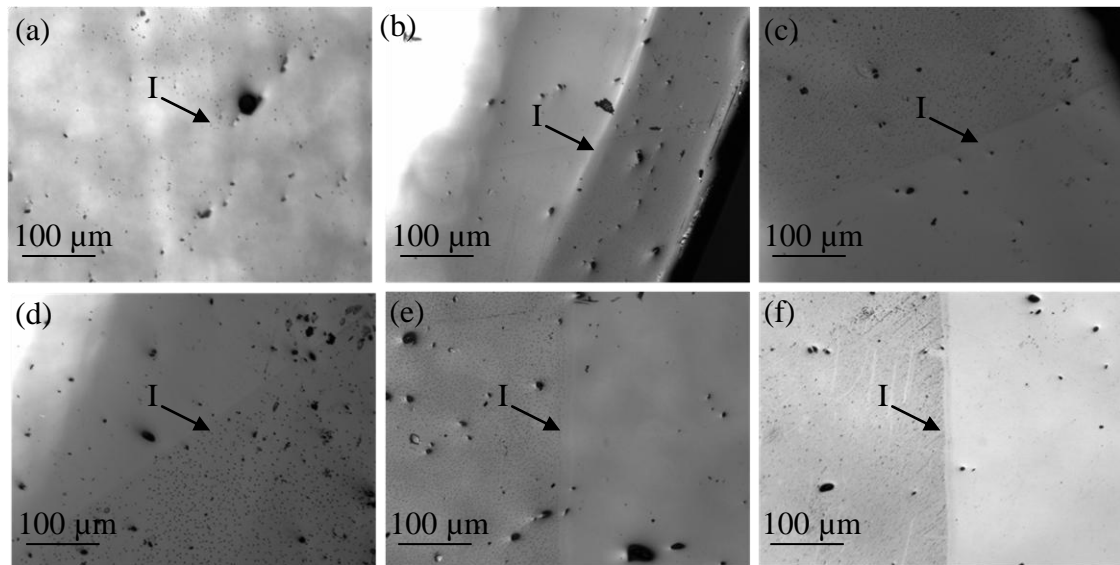
#### ***1.1. Etude du verre aluminoborosilicaté***

##### ***1.1.1. Etude du gonflement***

Des mesures de gonflement ont été réalisées par interférométrie optique sur les différents échantillons de verre irradiés aux six fluences choisies. Pour ces échantillons, l'interface zone

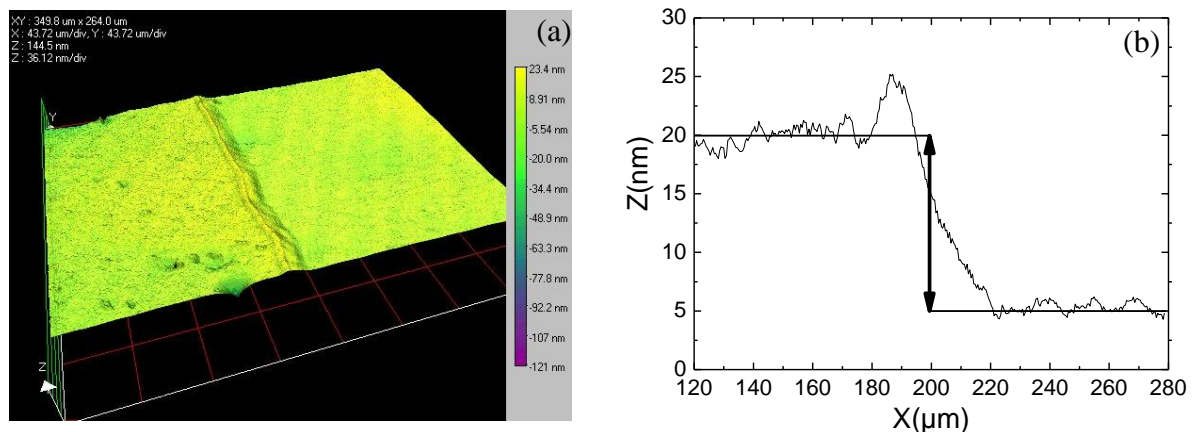


saine (masquée par un cache lors de l'irradiation)/zone irradiée a été facilement retrouvée par microscopie optique, comme le montre la Figure 1.



**Figure 1.** Images (microscopie optique) de l'interface zone saine/zone irradiée (I) des différents échantillons de verre irradiés à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie), pour les six fluences choisies. (a)  $F1 = 3,11 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ , (b)  $F2 = 6,22 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ , (c)  $F3 = 1,24 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (d)  $F4 = 2,18 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (e)  $F5 = 3,11 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (f)  $F6 = 9,47 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ .

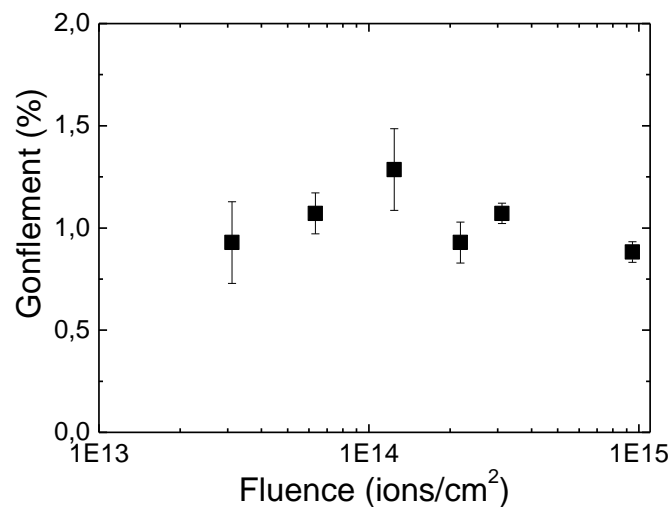
Ainsi, les différentes hauteurs de marche ont pu être déterminées pour les six échantillons de verre irradiés. Les Figures 2a et 2b présentent le profil 3D et le profil de hauteur de marche obtenus pour la fluence maximale (F6). La différence entre la zone saine (à droite des images) et la zone irradiée (à gauche) est clairement visible, avec un gonflement significatif de la partie irradiée. Les mesures de gonflement ont donc pu être réalisées pour les six échantillons de verre irradiés aux six fluences, et les valeurs obtenues sont présentées dans la Figure 3.



**Figure 2.** (a) Profil 3D de la surface du verre irradié à  $9,47 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$  (F6) (détermination par interférométrie optique). (b) Profil de hauteur de marche correspondant. La zone saine est située à droite des images.

Il apparaît que **les six échantillons ont gonflé pendant l'irradiation, avec une valeur de gonflement similaire pour toutes les fluences, située autour de 1 %**. Ces résultats sont en

accord avec les résultats reportés dans la littérature pour des verres de composition proche ou des verres borosilicatés plus complexes [1-6].

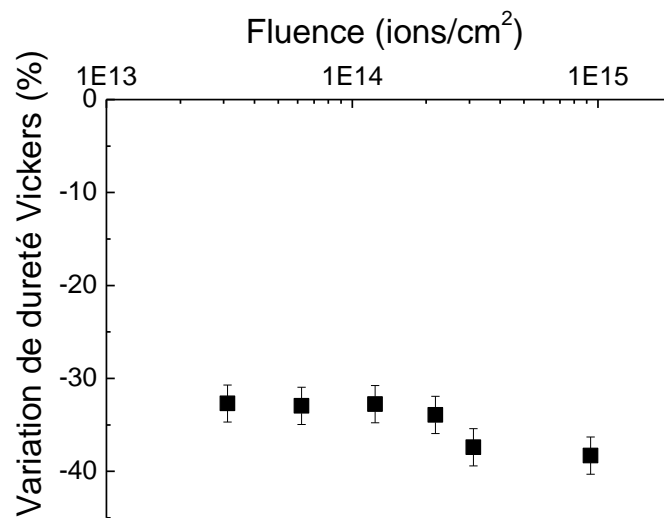


**Figure 3.** Mesure du gonflement des échantillons de verre soumis à des irradiations à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie) en fonction de la fluence d'irradiation. Les valeurs présentées ici correspondent à une moyenne de 6 mesures (voir §4.1.1. du chapitre précédent pour l'expression du gonflement).

Ces résultats mettent donc en évidence le fait que le gonflement maximal est atteint dès la première fluence d'irradiation, ce qui confirme les résultats obtenus par de Bonfils *et al.* [2], qui observent une augmentation progressive du gonflement jusqu'à l'atteinte d'un palier à partir d'une fluence de  $2,5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (irradiation à l'or en mode multi-énergie à 1-3,5-7 MeV). La première fluence à laquelle nous avons réalisé nos irradiations étant de  $3,11 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, le gonflement observé a déjà atteint sa valeur maximale.

### 1.1.2. Etude de la dureté

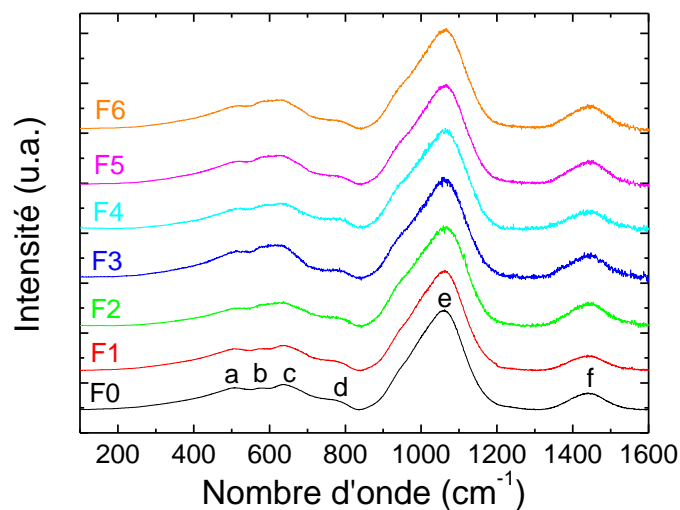
Des mesures de dureté ont également été réalisées en complément des mesures de gonflement. La Figure 4 présente les variations de dureté observées pour les échantillons de verre irradiés aux six fluences choisies. Il apparaît que **pour toutes les fluences choisies pour cette étude, le verre présente une baisse de dureté d'environ 33 % par rapport à la dureté initiale du verre sain**. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature reportés par de Bonfils *et al.* [2], qui ont mis en évidence un comportement similaire pour des verres borosilicatés simples et pour le verre R7T7 complexe irradiés à l'or en mode multi énergie (1-3,5-7 MeV). En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (partie B), ces auteurs ont montré que la dureté de leurs verres diminue progressivement lorsque la fluence d'irradiation augmente, et ce jusqu'à atteindre un palier de saturation où la valeur de la dureté est environ 30-35 % plus faible que la valeur de la dureté initiale des verres sains. Dans notre cas, l'absence d'évolution de la dureté avec l'augmentation de la fluence d'irradiation s'explique par le fait que nous avons déjà atteint la saturation dès la première fluence ( $3,11 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>), ce qui est en accord avec les mesures de gonflement présentées dans le paragraphe précédent.



**Figure 4.** Variation de la dureté Vickers des échantillons de verre soumis à des irradiations à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie) en fonction de la fluence d'irradiation. L'ordonnée 0 correspond à la valeur de dureté initiale du verre sain. Les variations présentées ici correspondent à une moyenne de 10 mesures.

### 1.1.3. Etude structurale par spectroscopie Raman

L'évolution de la structure du verre après irradiation a été suivie par spectroscopie Raman. La Figure 5 présente les spectres Raman des échantillons de verre irradiés aux six fluences.



**Figure 5.** Evolution des spectres Raman des échantillons de verre irradiés à l'or en mode double énergie (1,9-6,75 MeV), en fonction de la fluence d'irradiation. La référence F0 correspond au verre sain non irradié.

Pour le spectre Raman du verre non irradié (F0), différentes bandes de vibration sont observées et identifiées de la façon suivante :

- La bande (a) située à environ  $508 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibration de torsion et d'élongation des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  totalement polymérisées, à savoir les entités  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^4$  [7-10].

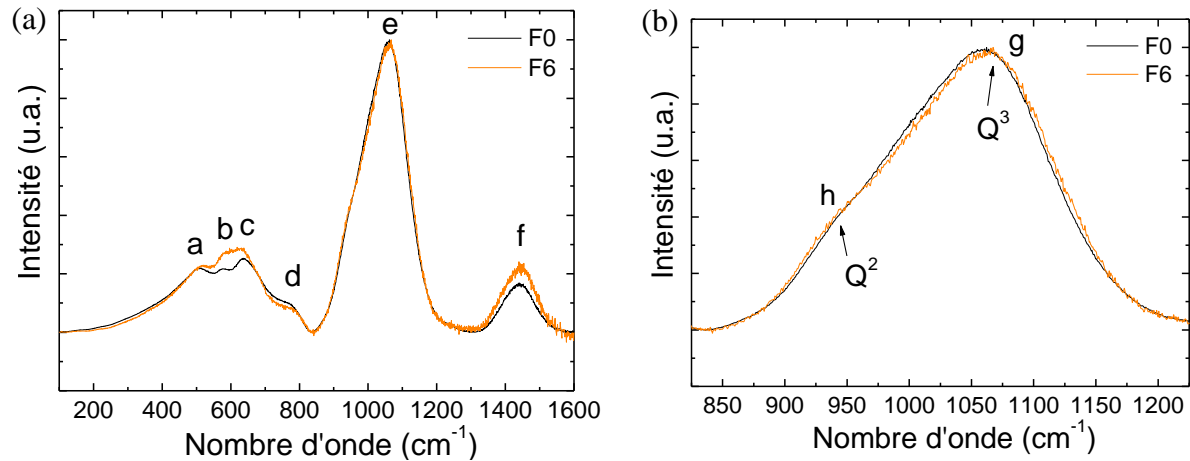
- La bande (b) située à environ  $575\text{ cm}^{-1}$  correspond quant à elle aux modes de vibration de torsion et d'élongation des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  dépolymérisées, c'est-à-dire avec des atomes d'oxygène non-pontants [10].
- La bande (c) située à environ  $636\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations mettant en jeu des anneaux de type danburite  $\text{B}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{O}_7$  [11].
- La bande (d) située autour de  $780\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle associée à plusieurs contributions, les vibrations des diborates (atomes de bore en coordinence 4) [12-16] ainsi que les vibrations symétriques des atomes de silicium autour des atomes d'oxygène pontants Si-O-Si [17].
- La large bande (e) comprise entre  $850$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes d'élongation symétrique des liaisons Si-O au sein des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^n$ .
- Enfin, la large bande (f) centrée vers  $1430\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux modes de vibration d'élongation de la liaison B-O au sein des unités  $\text{BO}_3$  [15].

Après irradiation, les spectres des différents échantillons de verre irradiés aux six fluences sont très similaires entre eux (Figure 5, F1 à F6), ce qui signifie que la fluence d'irradiation n'a pas d'influence sur la structure du verre après irradiation. Ceci est en accord avec les résultats de gonflement et de dureté présentés précédemment (Figures 3 et 4), qui montrent une saturation des valeurs obtenues dès la première fluence.

De plus, les spectres des verres irradiés ne semblent pas présenter d'évolutions importantes par rapport au spectre du verre sain. Notons qu'il est possible que les spectres enregistrés pour les échantillons irradiés comprennent une contribution significative du verre sain présent sous la zone endommagée. En effet, la profondeur irradiée n'étant que de  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  selon les calculs, il est possible que les spectres obtenus pour les échantillons irradiés contiennent une contribution à la fois de la partie saine et de la partie irradiée du verre, la profondeur sondée par le faisceau laser du spectromètre Raman étant en théorie d'environ  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Il faut donc être prudent dans l'interprétation des résultats obtenus, et c'est la raison pour laquelle nous ne présenterons pas ici de déconvolution des spectres, et en particulier de la bande (e) associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^n$ .

Pour plus de visibilité, le spectre du verre sain et le spectre du verre irradié à la fluence maximale ont été superposés dans les Figures 6a et 6b. De légères évolutions peuvent ainsi être mises en évidence. En ce qui concerne la région des basses fréquences, il apparaît que les deux bandes (a,b) associées aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  totalement polymérisées (a) et dépolymérisées (b) se décalent vers les hautes fréquences après irradiation (Figure 6a), passant des positions d'environ  $508$  et  $575\text{ cm}^{-1}$  aux positions d'environ  $515$  et  $586\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. De plus, il est intéressant de noter que pour la bande associée aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  dépolymérisées (b), le décalage vers les hautes fréquences a pour conséquence un chevauchement avec la bande associée aux vibrations des anneaux de type danburite (c), ce qui rend la distinction entre ces deux bandes beaucoup plus difficile (Figure 6a). Cette remarque mise à part, les décalages en

position des bandes observés ici sont en accord avec les résultats de la littérature présentés dans le chapitre 1 de la partie B de la thèse. En effet, pour des irradiations similaires sur des verres borosilicatés de compositions proches, de Bonfils *et al.* observent également un déplacement vers les hautes fréquences et l'associent à une diminution de l'angle moyen Si-O-Si, qui serait due selon eux à une dépolymérisation du réseau vitreux [2,7,9,13-15].



**Figure 6.** Superposition des spectres Raman de l'échantillon de verre sain (F0) et de l'échantillon de verre irradié à  $9,47 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (F6), (a) dans la région 100-1600 cm<sup>-1</sup> et (b) dans la région 825-1225 cm<sup>-1</sup> où sont localisées les bandes associées aux vibrations symétriques d'élongation des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>n</sup>.

Par ailleurs, l'intensité de la bande (d) associée aux vibrations des diborates diminue légèrement après irradiation (Figure 6a), tandis que dans la région des hautes fréquences, l'intensité de la bande (f) associée aux vibrations des unités BO<sub>3</sub> augmente de façon significative. Conformément aux résultats reportés dans la littérature [2,18-20], la transformation d'une fraction des unités BO<sub>4</sub> présentes initialement dans le verre en unités BO<sub>3</sub> se produirait donc probablement pendant l'irradiation, libérant ainsi des ions Na<sup>+</sup> qui compensaient initialement l'excès de charge négative de cette fraction d'unités BO<sub>4</sub>. Ces ions Na<sup>+</sup> pourraient alors jouer le rôle de modificateur de réseau (coupures de liaisons Si-O-Si et formation de NBOs), ce qui pourrait engendrer une dépolymérisation du réseau vitreux. Cette dépolymérisation serait d'ailleurs en accord avec le gonflement et la baisse de dureté observés précédemment (voir § 1.1.1. et 1.1.2.).

En ce qui concerne l'étude de la large bande (e) associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>n</sup>, l'évolution avant/après irradiation n'est pas très marquée (Figure 6b) et l'idée d'une dépolymérisation (augmentation de la contribution des entités Q<sup>n</sup> avec n < 4) n'apparaît pas clairement. La seule observation qui peut être faite concerne le léger décalage de la bande des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>3</sup> (g) vers les hautes fréquences et celle des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>2</sup> (h) vers les basses fréquences, ce qui signifie que leur environnement moyen a été légèrement modifié. Ce décalage est en accord avec l'idée d'un changement de rôle d'une fraction des ions Na<sup>+</sup>. En effet, en passant de compensateurs de charge pour les unités BO<sub>4</sub> à modificateurs de réseau, ces ions Na<sup>+</sup> vont migrer à proximité des entités SiO<sub>4</sub>. La force de champ moyenne des cations modificateurs (ici Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Nd<sup>3+</sup>) localisés à proximité de ces entités va donc diminuer ( $F(\text{Na}^+) < F(\text{Ca}^{2+})$ ), ce qui peut expliquer le léger déplacement de la

bande des entités  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^3$  vers les plus hautes fréquences, d'après les considérations de valence de liaison – longueur de liaison. Etant donné que la force de champ des cations  $\text{Na}^+$  est plus faible que celle des cations  $\text{Ca}^{2+}$ , la liaison  $\text{Na}^+$ -NBO sera plus faible et la liaison Si-O associée sera renforcée (vibration à une énergie plus forte). En revanche, ces considérations de valence de liaison-longueur de liaison ne permettent pas de justifier le décalage de la position de la bande associée à la vibration symétrique d'élongation des entités  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^2$  vers les basses fréquences. Nous pouvons néanmoins noter que d'autres auteurs comme Neuville *et al.* [21] ont observé des évolutions similaires dans des verres très simples, en constatant que l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans un verre silicocalcique génère un déplacement de la position de la bande associée aux entités  $\text{Q}^3$  vers les hautes fréquences, et un déplacement de la position de la bande associée aux entités  $\text{Q}^2$  vers les basses fréquences. Cependant, ces auteurs ne proposent pas d'explication concernant les raisons de ces déplacements.

Remarques : il est intéressant de noter qu'aucune bande fine n'est observée après irradiation vers  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , sur aucun des spectres, ce qui signifie qu'il n'y a pas de formation d'oxygène moléculaire dans ce verre qui aurait été induit par les irradiations aux ions Au [22-24].

## ***1.2. Etude de la céramique apatite***

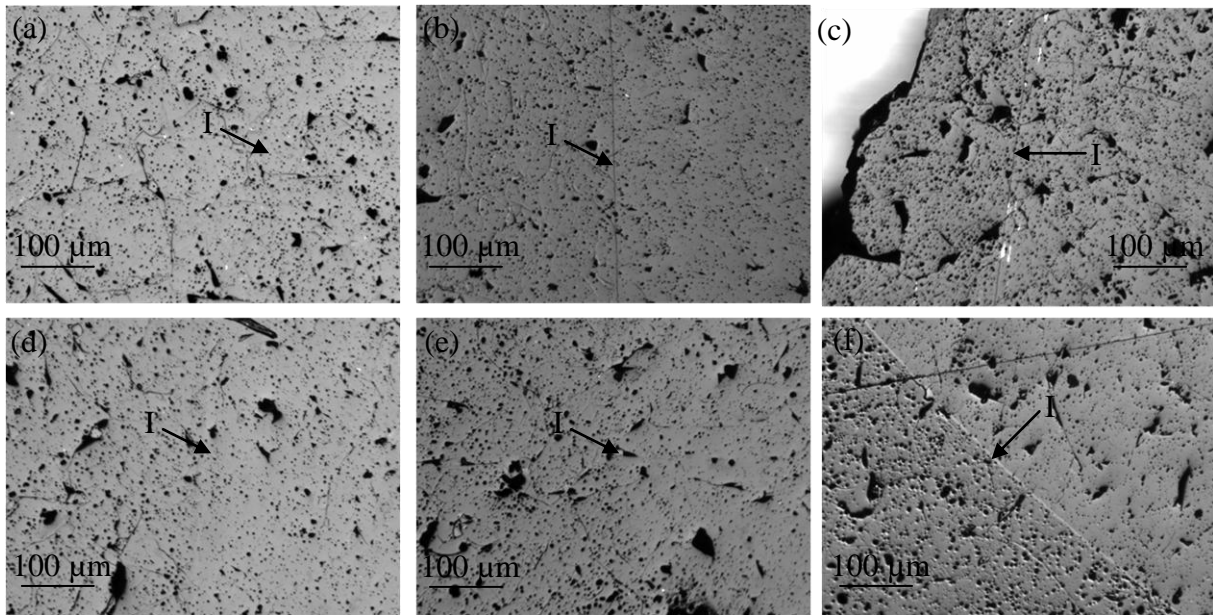
De la même façon que pour le verre, la céramique apatite irradiée aux six fluences choisies pour cette étude a été caractérisée par différentes techniques.

### ***1.2.1. Etude du gonflement***

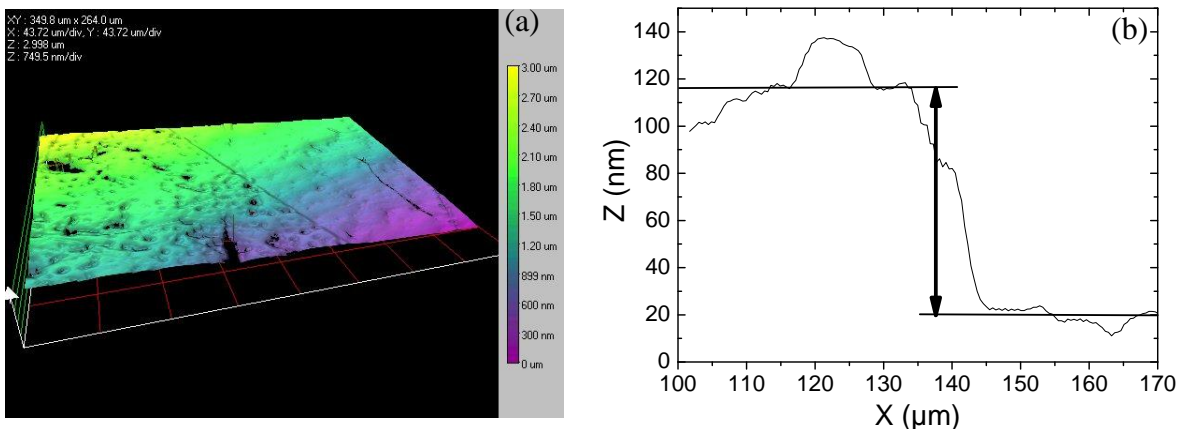
Des mesures de gonflement ont été réalisées sur les échantillons de céramique apatite irradiés aux différentes fluences. La Figure 7 présente les clichés de microscopie optique des interfaces entre les zones saines et les zones irradiées pour les différents échantillons. Contrairement au verre, ces interfaces sont assez difficiles à voir par microscopie optique, étant donnée la présence de nombreux pores dans les échantillons (ces pores apparaissent en noir sur les images de la Figure 7). La limite entre les deux zones la plus visible est celle observée pour la fluence la plus élevée (F6, Figure 7f). Néanmoins et malgré cette difficulté, toutes les interfaces ont pu être retrouvées avec le microscope interférométrique, et l'allure des profils 3D et des hauteurs de marche observés est présentée dans les Figures 8a et 8b, pour la céramique irradiée à la fluence la plus élevée.

Le profil 3D (Figure 8a) révèle clairement que la céramique a été fortement endommagée lors de l'irradiation. En effet, dans la partie gauche de l'image (zone irradiée), de nombreux défauts de surface tels que des trous sont apparus, et la surface n'est donc plus aussi lisse qu'elle ne l'était avant irradiation (partie droite de l'image). Les hauteurs de marche (Figure 8b) ont donc été plus dures à déterminer que pour le verre, à cause notamment de cette rugosité de surface qui est apparue après irradiation.



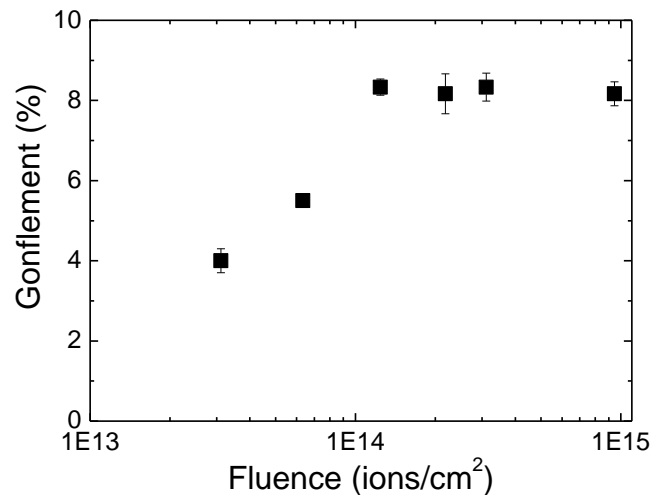


**Figure 7.** Images (microscopie optique) des interfaces zone saine/zone irradiée (I) des différents échantillons de céramique apatite irradiés à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie), pour les six fluences choisies. (a)  $F1 = 3,11 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ , (b)  $F2 = 6,22 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ , (c)  $F3 = 1,24 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (d)  $F4 = 2,18 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (e)  $F5 = 3,11 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , (f)  $F6 = 9,47 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ . La zone irradiée se situe à gauche des images.



**Figure 8.** (a) Profil 3D de la surface de la céramique apatite irradiée à  $9,47 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$  (F6). (b) Profil de hauteur de marche correspondant. La zone saine se situe à droite des images.

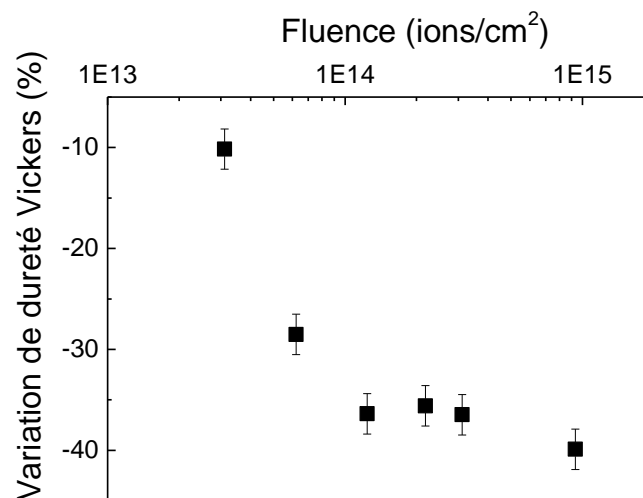
Les valeurs obtenues pour le gonflement des échantillons de céramique irradiés sont présentées dans la Figure 9. Il apparaît que le gonflement de la céramique augmente progressivement avec l'augmentation de la fluence d'irradiation, puis atteint un pallier de saturation à partir d'une fluence de  $1,24 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ . **Le gonflement est alors d'environ 8 %**, ce qui est en accord avec les résultats de Weber *et al.* [25], obtenus pour une céramique de même composition dopée avec du  $^{244}\text{Cm}$ . Ainsi, ces résultats confirment bien le fait que les irradiations aux ions lourds de faible énergie (de l'ordre du MeV) simulent de façon satisfaisante les modifications, ici macroscopiques, induites par les désintégrations  $\alpha$  des actinides.



**Figure 9.** Mesure du gonflement des échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie) en fonction de la fluence d'irradiation. Les valeurs de gonflement présentées ici correspondent à une moyenne de 6 mesures (voir §4.1.1. du chapitre précédent pour l'expression du gonflement).

### 1.2.2. Etude de la dureté

Des mesures de dureté Vickers ont également été réalisées sur ces échantillons de céramique irradiés. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 10. De façon similaire au gonflement, l'évolution de la dureté en fonction de la fluence d'irradiation est progressive. En effet, il apparaît que la dureté des échantillons de céramique apatite irradiés décroît progressivement, puis atteint un pallier de saturation à partir d'une fluence de  $1,24 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. **La valeur de la dureté obtenue est alors environ 37 % plus faible que la valeur de dureté initiale obtenue pour la céramique apatite saine.** A notre connaissance, l'évolution de la dureté de l'apatite sous irradiation n'a jamais été reportée dans la littérature, et ces résultats sont donc totalement inédits pour ce type de matériaux.

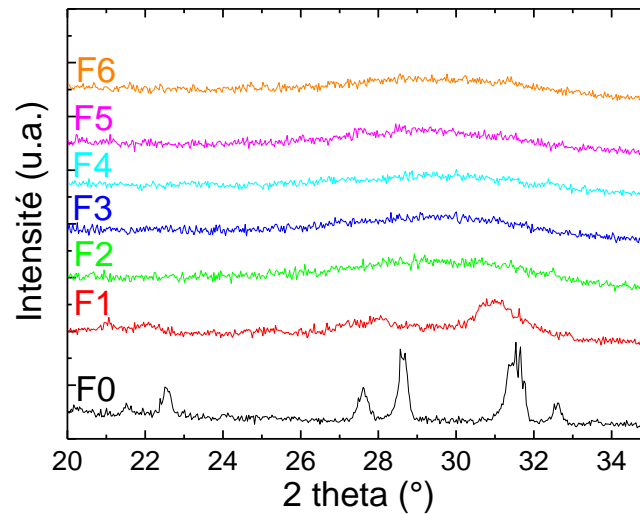


**Figure 10.** Variation de la dureté Vickers des échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie) en fonction de la fluence d'irradiation. L'ordonnée 0 correspond à la valeur de dureté initiale de la céramique apatite saine. Les variations présentées ici correspondent à une moyenne de 10 mesures.



### 1.2.3. Etude de l'amorphisation par DRX

Afin d'étudier l'amorphisation de la céramique apatite en fonction de la fluence d'irradiation, des diagrammes de rayons X en incidence rasante ont été enregistrés pour les différents échantillons de céramique irradiés et sont présentés dans la Figure 11.



**Figure 11.** Diagrammes de rayons X en incidence rasante (angle d'incidence de 2°) des échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations à l'or (1,9-6,75 MeV en mode double énergie) en fonction de la fluence d'irradiation. La référence F0 correspond à la céramique saine non irradiée.

Il apparaît que **la céramique apatite est totalement amorphe dès la deuxième fluence (F2, Figure 11)**, à savoir à partir de  $6,22 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Seul le diffractogramme de l'échantillon irradié à  $3,11 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (F1, Figure 11) met en évidence une certaine cristallinité. Néanmoins, dès cette fluence, l'apatite doit être partiellement amorphisée étant donnée la nette diminution de l'intensité des pics de diffraction et leur élargissement important. Notons également que pour cette fluence, les pics de diffractions se décalent vers les bas angles, ce qui signifie que le volume de la maille augmente [26].

Les deux premières fluences correspondant respectivement à des doses équivalentes de désintégrations  $\alpha$  de  $8 \times 10^{17}$  et  $2 \times 10^{18}$   $\alpha$ /g (voir § 3.1. du chapitre précédent), les résultats obtenus sont en assez bon accord avec ceux de Weber *et al.*, qui observent l'amorphisation d'une céramique apatite de même composition dopée avec du <sup>244</sup>Cm à partir d'une fluence de  $2,6 \times 10^{18}$   $\alpha$ /g [27].

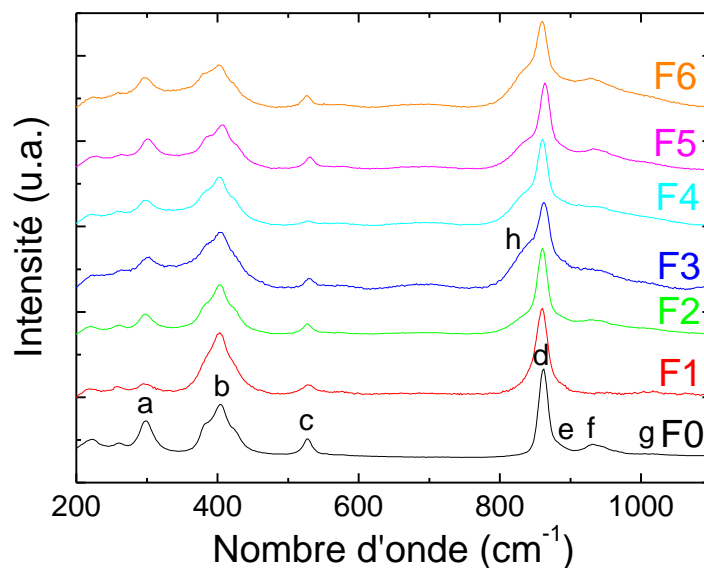
### 1.2.4. Etude structurale par spectroscopie Raman

Les échantillons de céramique apatite irradiés aux différentes fluences ont également été étudiés par spectroscopie Raman. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 12. Rappelons que la structure de la phase apatite consiste en un empilement compact de tétraèdres SiO<sub>4</sub> isolé Q<sup>0</sup> (c'est-à-dire non connectés les uns aux autres par des atomes d'oxygène pontants comme c'est le cas dans le verre de silice par exemple) où les atomes d'oxygène non-pontants forment des tunnels. Les cations Ca<sup>2+</sup> et Nd<sup>3+</sup> s'insèrent quant à eux dans deux sites d'accueil de coordinence 7 et 9 (voir chapitre 1, partie A).

Pour le spectre de la céramique apatite saine, différentes bandes sont observées et identifiées de la façon suivante [28,29]:

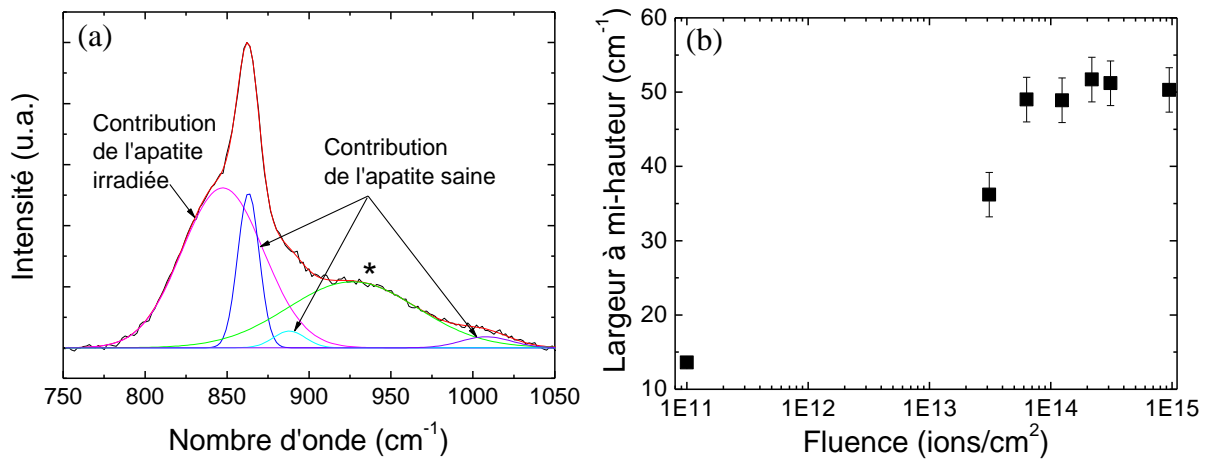
- La bande (a) située à  $300\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes de vibration externes, à savoir des translations ou librations des entités  $\text{SiO}_4$ , des cations  $\text{Nd}^{3+}$  ou des cations  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Les bandes (b) situées vers  $380$  et  $408\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations de flexion symétrique des entités  $\text{SiO}_4$  (mode interne v2).
- La bande (c) située à environ  $530\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle associée aux vibrations de flexion asymétrique des entités  $\text{SiO}_4$  (mode interne v4).
- Les bandes (d,e) situées à  $862$  et  $882\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation symétrique des entités  $\text{SiO}_4$  (mode interne v1).
- Enfin, les bandes (f,g) situées à  $930$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations d'élongation asymétrique des entités  $\text{SiO}_4$  (mode interne v3).

En comparant l'échantillon de la céramique apatite saine (F0) et les autres échantillons de céramique apatite irradiés (F1 à F6), peu de modifications sont apparemment observées. Cela peut s'expliquer par le fait que pour ces irradiations, la profondeur endommagée est seulement de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Aussi, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir un spectre correspondant uniquement à la réponse de l'apatite dans la zone irradiée. En effet, quel que soit le spectromètre Raman utilisé (Horiba Jobin-Yvon HR800 ou UV ARAMIS Jobin-Yvon) et la méthode employée pour caractériser les échantillons (étude perpendiculaire à la surface ou sur la tranche), la zone saine était toujours plus ou moins sondée. Les spectres présentés dans la Figure 12 correspondent donc d'une part, à la contribution de l'apatite irradiée et endommagée, et d'autre part à la contribution de l'apatite saine.



**Figure 12.** Evolution des spectres Raman des échantillons de céramique apatite irradiés, dans la région  $200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , en fonction de la fluence d'irradiation. La référence F0 correspond à la céramique saine non irradiée.

Des déconvolutions à l'aide de gaussiennes ont été réalisées, avec le logiciel Origin, dans la zone  $750-1050\text{ cm}^{-1}$ , afin d'extraire la contribution de l'apatite irradiée et de l'apatite saine, pour chaque fluence. Un exemple de déconvolution est présenté dans la Figure 13a pour la fluence  $1,24 \times 10^{14}\text{ ions/cm}^2$  (F3).



**Figure 13.** (a) Exemple de déconvolution réalisée dans la région  $750-1050\text{ cm}^{-1}$  associée aux bandes de vibration des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^0$  de la céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  irradiée à  $1,24 \times 10^{14}\text{ ions/cm}^2$  (F3). \* : Bande de vibration dont la position est identique à la position de cette même bande dans la céramique saine, mais dont la largeur à mi-hauteur est plus importante. Cette bande correspond probablement à une double contribution de l'apatite irradiée et de l'apatite saine. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande principale du spectre Raman, initialement située à  $862\text{ cm}^{-1}$  et associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^0$  de la céramique apatite, en fonction de la fluence d'irradiation. Pour faciliter la lecture, la largeur à mi-hauteur obtenue pour la céramique apatite saine est positionnée arbitrairement à une fluence de  $1 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ .

Avec ces déconvolutions, il apparaît que la position de la bande principale associée aux vibrations d'élongation symétrique des entités  $\text{SiO}_4$  dans la zone irradiée (h) se situe à des fréquences plus basses que la position de cette même bande dans la zone saine (décalage d'environ  $14\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci peut s'expliquer par une élongation de la distance Si-O des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  situés dans la zone endommagée. De plus, il apparaît que la largeur de cette bande est nettement plus importante dans la zone endommagée (gaussienne rose sur la Figure 13a) que dans la zone saine (gaussienne bleu sur la Figure 13a), ce qui signifie que la distribution des fréquences de vibration augmente sous irradiation (augmentation de la distribution des distances et des angles de liaison). Cette dernière observation met donc en évidence **l'augmentation du désordre dans la structure de l'apatite**, ce qui est en accord avec l'amorphisation observée par DRX. Ce type d'évolution des spectres Raman (décalage de la position des bandes de vibration vers les basses fréquences et élargissement de leur largeur à mi-hauteur) a déjà été mis en évidence par différents auteurs dans le cadre de l'étude de l'amorphisation du zircon naturel ( $\text{ZrSiO}_4$  contenant  $\text{UO}_2 + \text{ThO}_2$ ) [30-35]. D'après ces auteurs, la largeur à mi-hauteur des bandes de vibration est caractéristique de l'état métamictique du matériau, c'est-à-dire de son degré d'amorphisation.

Ainsi, la largeur à mi-hauteur de la bande principale correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des entités  $\text{SiO}_4$  de l'apatite irradiée a été extraite des déconvolutions

pour chaque échantillon (gaussienne rose, Figure 13a), et est présentée dans la Figure 13b, en fonction de la fluence d'irradiation. Il apparaît que la valeur de la largeur à mi-hauteur de cette bande augmente progressivement avec la fluence d'irradiation pour atteindre une valeur de saturation à partir de  $6,22 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, fluence à partir de laquelle l'apatite est totalement amorphe d'après la DRX (Figure 11). Ces résultats sont également cohérent avec les évolutions macroscopiques observées et présentées précédemment (voir Figures 9 et 10) qui montrent cependant des saturations à partir d'une fluence d'irradiation légèrement supérieure ( $1,24 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>).

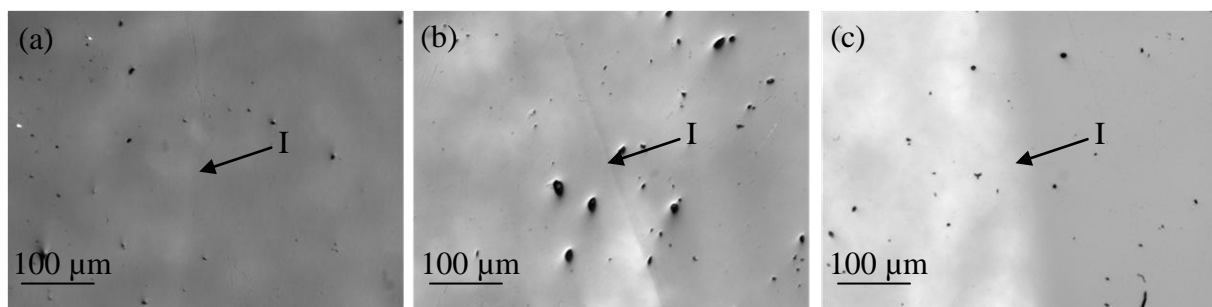
## 2. Effets des irradiations aux ions lourds (Zn, Xe) de haute énergie - Influence du pouvoir d'arrêt électronique

Dans cette partie, nous nous intéressons aux dégâts générés dans le verre, dans la céramique apatite et dans les deux vitrocéramiques VC2 et VC3 soumis à des irradiations de haute énergie (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) pour des fluences comprises entre  $2 \times 10^{11}$  et  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (voir chapitre précédent pour plus de détails).

### 2.1. Etude du verre

#### 2.1.1. Etude du gonflement

De la même façon que pour les échantillons de verre irradiés à l'or en mode double énergie (1,9-6,75 MeV), des mesures de gonflement ont été réalisées sur les échantillons de verre irradiés aux ions lourds de haute énergie. Les images des différents échantillons de verre irradiés, obtenues par microscopie optique, sont présentées dans la Figure 14. En particulier, ces images montrent l'interface entre la zone saine (cachée pendant l'irradiation grâce à un masque) et la zone irradiée.



**Figure 14.** Images (microscopie optique) des interfaces zone saine/zone irradiée (I) de trois échantillons de verre irradiés à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. (a) irradiation aux ions Zn à 663 MeV, (b) irradiation aux ions Xe à 995 MeV, (c) irradiation aux ions Xe à 90 MeV.

Les hauteurs de marche ont ainsi pu être déterminées pour les différentes irradiations et les valeurs de gonflement qui en découlent sont présentées dans le Tableau 1. Dans la littérature,

de telles mesures de gonflement tiennent toujours compte de la profondeur irradiée dans le calcul (voit § 4.1.1. du chapitre précédent) [2,5,36,37]. Cependant, les mesures reportées dans la littérature ont été réalisées, pour la plupart, sur des échantillons irradiés aux ions lourds de faible énergie (de l'ordre du MeV). La profondeur irradiée n'est donc dans ce cas jamais supérieure à 1 ou 2  $\mu\text{m}$ , ce qui diminue les risques d'erreur sur la mesure. Dans notre cas, la profondeur irradiée varie entre 11 et 85  $\mu\text{m}$  (Tableau 1) et une erreur sur cette valeur peut donc grandement influencer la valeur du gonflement. Aussi et afin de connaître la profondeur des échantillons réellement endommagée par ces irradiations, des cartographies Raman ont été réalisées sur la tranche des échantillons. Les valeurs de profondeur endommagée présentées dans le Tableau 1 correspondent ici aux valeurs de profondeur où l'allure du spectre Raman du verre commence à changer et à se rapprocher de l'allure du spectre du verre sain non irradié. Pour les deux irradiations réalisées aux plus hautes énergies (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), la profondeur endommagée s'avère être légèrement plus faible que la profondeur irradiée calculée avec le logiciel SRIM. C'est donc la valeur de la profondeur endommagée que nous avons considérée pour effectuer les calculs de gonflement.

Ion	Energie (MeV)	Hauteur de marche (nm)	Profondeur irradiée ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur endommagée ( $\mu\text{m}$ )	Gonflement (%)
Zn	663	143	85	75	0,20 $\pm$ 0,09
Xe	995	120	61	54	0,20 $\pm$ 0,06
Xe	90	50	11	11	0,50 $\pm$ 0,09

**Tableau 1.** Valeurs obtenues pour les mesures du gonflement de trois échantillons de verre irradiés à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les valeurs des profondeurs irradiées ont été obtenues par calcul au moyen du logiciel SRIM. Les valeurs des profondeurs endommagées ont été obtenues par spectroscopie Raman, en réalisant une cartographie en x sur la tranche des échantillons. Dans ce cas, les valeurs de profondeur proposées sont celles pour lesquelles l'allure des spectres commence à changer et à se rapprocher de l'allure du spectre du verre sain non irradié. Les valeurs de gonflement données dans le tableau correspondent au rapport entre la hauteur de marche (moyenne sur 6 mesures) et la profondeur endommagée pour chaque type d'irradiation.

Les valeurs du gonflement obtenues diffèrent selon l'énergie de l'ion incident (et donc de la profondeur endommagée). Dans les deux premiers cas présentés dans le Tableau 1 (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), **le gonflement obtenu est d'environ 0,2 %**. **Le pouvoir d'arrêt électronique de ces deux ions (respectivement 6,5 et 17,5 keV/nm) ne semble donc pas influencer le gonflement du verre**. Pour les irradiations aux ions Xe à 90 MeV, le gonflement obtenu est un peu plus important, **de l'ordre de 0,5 %**. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues précédemment (Figure 3) pour le même verre irradié aux ions Au en mode double énergie à 1,9-6,75 MeV, et également plus faibles que les valeurs reportées dans la littérature (gonflement d'environ 1 %) pour des verres borosilicatés irradiés avec des ions Au en mode multi énergie à 1-3,5-7 MeV, de compositions assez proches de celle de notre verre [2]. Cette différence peut avoir plusieurs origines. La première concerne l'idée d'un possible fluage du verre qui a déjà été observé pour ce type d'irradiation (ions lourds de haute énergie) dans des verres de silice pure ou dans divers matériaux amorphes [38-49]. Ce

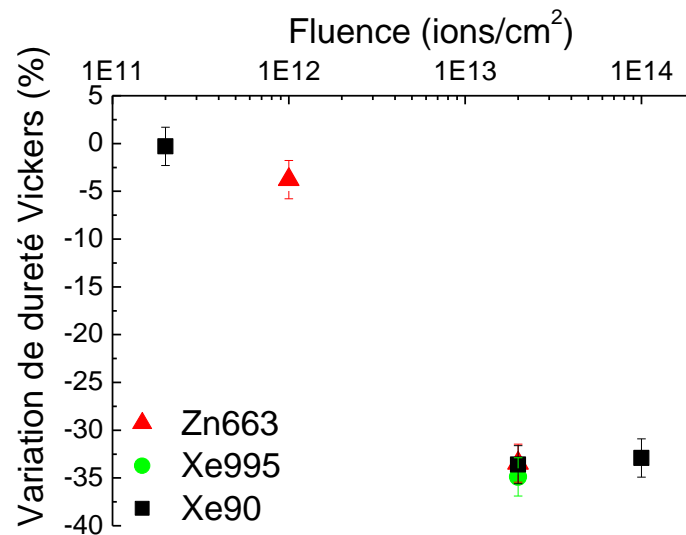
fluage a toujours lieu perpendiculairement au faisceau incident. Dans notre cas, la hauteur de marche mesurée est quant à elle parallèle au faisceau incident, ce qui pourrait expliquer le gonflement plus faible observé. D'après Ryazanov *et al.* [50], un tel fluage peut être évité si le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident est suffisamment faible pour que la fluence d'irradiation soit inférieure à la fluence d'incubation au-delà de laquelle se produisent les phénomènes de fluage et de relaxation des contraintes (voir chapitre 2 de la partie B). Dans notre cas, le verre semble fluer pour les deux ions incidents (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) qui possèdent des pouvoirs d'arrêt électronique différents (respectivement 6,5 et 17,5 keV/nm). Il semble donc que même avec les irradiations aux ions Zn à 663 MeV, le pouvoir d'arrêt de l'ion incident est trop important et génère du fluage et de la relaxation des contraintes.

Cependant, un autre point important doit être pris en compte. Les trois mesures de gonflement présentées dans le Tableau 1 ont toutes été réalisées après une même fluence d'irradiation ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), ce qui signifie que des valeurs identiques sont attendues, notamment pour les irradiations réalisées avec le même ion (Xe) mais à des énergies différentes (90 et 995 MeV). Les différences de gonflement observées peuvent donc également venir du calcul du gonflement, qui a été initié au départ pour des irradiations de faible énergie (avec des faibles profondeurs irradiées) [2,5,36], et qui n'est peut être plus très adapté lorsque les profondeurs endommagées deviennent beaucoup plus importantes, comme c'est le cas ici. Les valeurs obtenues sont donc à prendre avec précaution étant donné la méthode de mesure utilisée. De plus, il apparaît que plus la profondeur irradiée est faible (Xe 90 MeV), plus la valeur du gonflement obtenue se rapproche de celles des verres irradiés aux ions lourds de faible énergie de l'ordre du MeV. Cela conforte donc l'idée selon laquelle cette méthode de mesure de gonflement n'est pas forcément adaptée à ce type d'irradiation.

### 2.1.2. Etude de la dureté

Des mesures de dureté ont été réalisées sur les différents échantillons de verre irradiés aux ions lourds de haute énergie. Les variations de dureté Vickers obtenues sont présentées dans la Figure 15, en fonction de la fluence d'irradiation. Pour les trois irradiations réalisées (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), les échantillons de verre se comportent de façon similaire. En effet, pour des faibles fluences d'irradiation ( $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup> et  $1 \times 10^{12}$  Zn/cm<sup>2</sup>), la dureté du verre n'évolue pratiquement pas et reste identique à la dureté du verre sain. Puis, lorsque la fluence d'irradiation devient importante (à partir de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), **la dureté diminue fortement et atteint un palier de saturation à une valeur environ 33-35 % plus faible que la valeur obtenue pour la dureté initiale du verre sain**. De plus, il apparaît que pour une même fluence d'irradiation ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), la dureté obtenue est identique pour les trois irradiations réalisées dans cette étude.

Ceci tend à montrer que l'énergie de l'ion et son pouvoir d'arrêt électronique (qui varie de 6,5 keV/nm pour Zn 663 MeV à 17,5 keV/nm pour Xe 995 MeV) n'ont pas d'effets sur les variations de dureté observées.



**Figure 15.** Variation de la dureté Vickers des échantillons de verre irradiés par différents ions et énergies (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) en fonction de la fluence d'irradiation. L'ordonnée 0 correspond à la valeur de dureté initiale du verre sain.

### 2.1.3. Etude structurale par spectroscopie Raman

L'étude structurale de ces verres irradiés aux ions lourds de haute énergie a été réalisée par spectroscopie Raman. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à deux paramètres qui peuvent avoir une influence sur les modifications de la structure du verre : la fluence d'irradiation et le pouvoir d'arrêt électronique des ions.

#### 2.1.3.1. Effet de la fluence d'irradiation

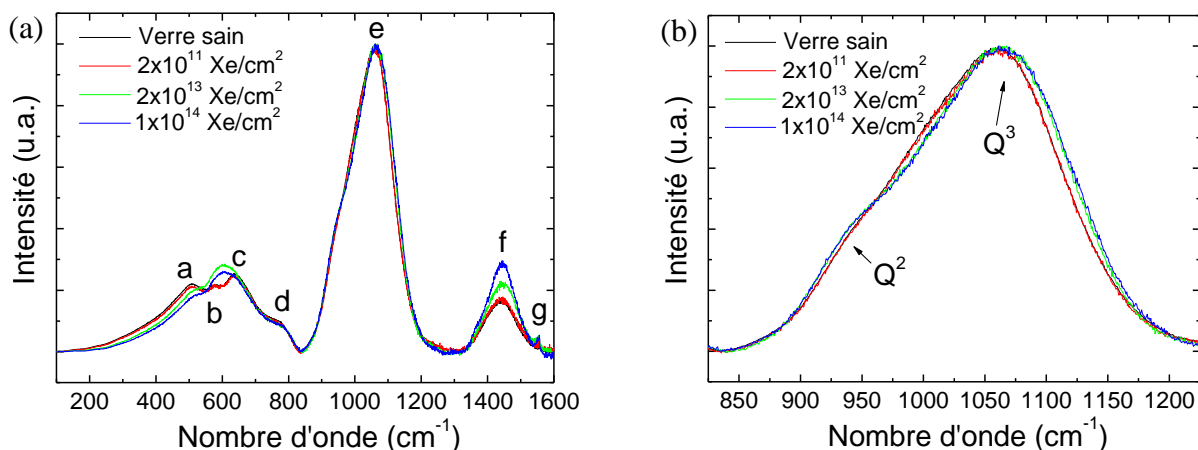
En ce qui concerne l'effet de la fluence d'irradiation sur la structure du verre, les Figures 16a et 16b présentent les résultats obtenus par spectroscopie Raman pour les irradiations aux ions Xe à 90 MeV. En s'intéressant à l'allure générale des spectres (Figure 16a), il apparaît que celui du verre sain et celui du verre irradié à  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup> sont identiques. Ce résultat n'est pas surprenant, car avec une telle fluence, moins de 4 % de la surface de l'échantillon sont recouverts par les traces amorphes (voir § 3.2. du chapitre précédent pour le calcul du recouvrement de la surface par les traces). Le matériau n'est donc a priori que très peu endommagé. Cette absence d'évolution est d'ailleurs en accord avec les résultats de dureté présentés précédemment (Figure 15).

Pour les fluences beaucoup plus élevées ( $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>), des modifications de l'allure des spectres Raman sont observées et sont principalement situées dans la région des basses fréquences et dans la région des hautes fréquences.

Pour les basses fréquences, un décalage de la bande (a) associée aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités SiO<sub>4</sub> totalement polymérisées est observé vers les plus hautes fréquences. En effet, cette bande se décale d'une position de 508 cm<sup>-1</sup> pour le verre non irradié à une position de 513 et 516 cm<sup>-1</sup>, respectivement pour les échantillons de verre irradié

à  $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Comme nous l'avons vu précédemment, ce décalage est associé, d'après la littérature, à une diminution de l'angle moyen Si-O-Si et à une possible dépolymérisation du réseau vitreux (voir § 1.1.3.) [2,7,9,13-15]. De plus, il est intéressant de noter que la bande (b) associée aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités SiO<sub>4</sub> dépolymérisées se décale également vers les hautes fréquences, ce qui a pour conséquence un chevauchement entre cette bande et celle associée aux vibrations des anneaux de type danburite (c). En effet, comme il est possible de le voir sur la Figure 16a, pour les fluences élevées, ces deux bandes (b,c) se regroupent et ne forment plus qu'une seule bande large située autour de 605 cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, l'intensité de la bande (d) associée aux vibrations des diborates diminue légèrement lorsque la fluence d'irradiation augmente (Figure 16a), tandis que dans la région des hautes fréquences, l'intensité de la bande associée aux vibrations des unités BO<sub>3</sub> (vers 1450 cm<sup>-1</sup>) augmente. Cela met en évidence une transformation BO<sub>4</sub> → BO<sub>3</sub> lorsque le verre est fortement endommagé par les irradiations. Notons également que pour les deux fluences les plus élevées, une bande (g) très fine située à 1550 cm<sup>-1</sup> est observée. Cette bande peut être attribuée aux vibrations des molécules O<sub>2</sub> de l'air ou aux vibrations de l'oxygène moléculaire dissout dans la structure de nos verres et provenant de l'oxydation (piégeage de trous électroniques) d'une faible fraction des ions O<sup>2-</sup> du verre [22-24]. Afin de savoir comment attribuer cette bande fine, plusieurs spectres ont été enregistrés en changeant le point de focalisation du faisceau laser incident du spectromètre Raman. Il est ainsi apparu que la bande était de moins en moins visible et finissait par disparaître totalement lorsque le faisceau sondait de plus en plus dans l'échantillon. Ceci suggère que cette bande est uniquement due aux vibrations des molécules O<sub>2</sub> de l'air. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans l'interprétation des spectres.



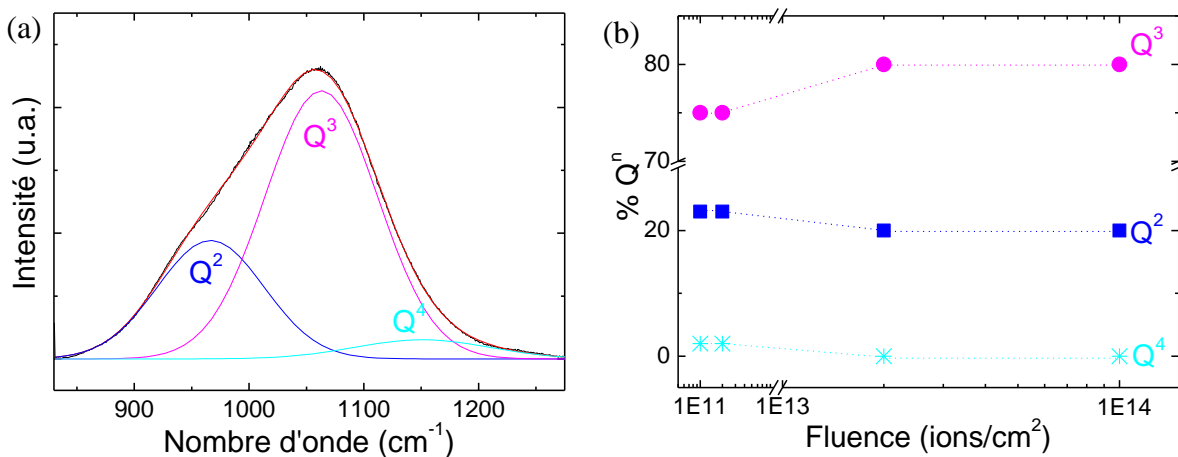
**Figure 16.** Evolution des spectres Raman des échantillons de verre en fonction de la fluence d'irradiation (Xe 90 MeV), (a) dans la région 100-1600 cm<sup>-1</sup> et (b) dans la région 825-1225 cm<sup>-1</sup> où sont localisées les bandes associées aux vibrations symétriques d'élongation des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>n</sup>.

En ce qui concerne la partie des spectres associée aux vibrations des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>n</sup>, la Figure 16b présente un zoom de cette région. Les spectres des verres irradiés à  $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> sont très similaires. Dans les deux cas, il semble que la bande de vibration



associée aux entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$  se décale légèrement vers les hautes fréquences tandis que celle associée aux entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^2$  se décale légèrement vers les basses fréquences. Comme nous l'avons vu précédemment dans le paragraphe 1.1.3., cette évolution peut être corrélée à la transformation  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ . En effet, la transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  va libérer des ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau vitreux. Ces ions vont alors changer de rôle et passer de compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à modificateurs de réseau. Ils peuvent donc migrer et venir se localiser à proximité des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ , ce qui aura pour conséquence les décalages en fréquence observés [21].

Les évolutions observées sur la Figure 16b étant assez nettes (mais néanmoins très légères), nous avons décidé de réaliser des déconvolutions sur cette large bande, afin d'avoir plus de précision sur la distribution des différentes entités  $\text{Q}^n$  en fonction de la fluence d'irradiation. Les déconvolutions des spectres ont été réalisées avec le logiciel Origin, en faisant appel à trois contributions gaussiennes (Figure 17a) associées aux modes de vibration d'élongations des unités  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$ . Notons que trois contributions suffisent pour obtenir une bonne simulation et que l'apport d'une contribution supplémentaires n'apporte pas d'amélioration au fit. Des simulations convenables ont ainsi pu être obtenues (Figure 17a), en ne fixant aucun paramètre (fréquence, largeur à mi-hauteur, aire). Un exemple de déconvolution est présenté dans la Figure 17a.



**Figure 17.** (a) Exemple de déconvolution réalisée dans la région 800-1250  $\text{cm}^{-1}$  associée aux bandes de vibration des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  dans le verre non irradié. (b) Evolution des aires relatives des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  dans les échantillons de verre, en fonction de la fluence d'irradiation (Xe 90 MeV). Pour faciliter la lecture, les proportions des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  du verre non irradié sont positionnées arbitrairement à une fluence de  $1 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>.

La Figure 17a et le Tableau 2 présentent les résultats obtenus par déconvolution. En ce qui concerne l'évolution de la position des bandes de vibration en fonction de la fluence, les résultats obtenus sont en accord avec les observations visuelles des spectres, à savoir un très léger décalage de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$ , et un décalage un peu plus prononcé de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^2$ . Pour l'échantillon de verre sain et l'échantillon de verre irradié à la fluence de  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>, il a également été possible de déconvoluer les spectres avec une troisième bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ , mais cette bande n'est plus nécessaire pour les fluences plus élevées. D'après

les travaux de Neuville, ces observations sont en accord avec une augmentation de la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  autour des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  [21].

	0 Xe/cm <sup>2</sup>	2x10 <sup>11</sup> Xe/cm <sup>2</sup>	2x10 <sup>13</sup> Xe/cm <sup>2</sup>	1x10 <sup>14</sup> Xe/cm <sup>2</sup>
Position (cm <sup>-1</sup> )	966	966	953	953
<b>Q<sup>2</sup></b> FWHM (cm <sup>-1</sup> )	88	91	80	82
Aire (%)	23	23	20	20
Position (cm <sup>-1</sup> )	1062	1063	1064	1065
<b>Q<sup>3</sup></b> FWHM (cm <sup>-1</sup> )	105	99	110	111
Aire (%)	75	75	80	80
Position (cm <sup>-1</sup> )	1140	1130	---	---
<b>Q<sup>4</sup></b> FWHM (cm <sup>-1</sup> )	129	149	---	---
Aire (%)	2	2	0	0

**Tableau 2.** Valeurs obtenues après déconvolution des positions, largeurs à mi-hauteur et aires (en %) des bandes de vibration gaussiennes associées aux entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$ , en fonction de la fluence d'irradiation (Xe 90 MeV). Notons que pour les fluences  $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, une troisième bande associée aux entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$  n'était pas nécessaire pour obtenir un bon fit.

En ce qui concerne l'évolution de la distribution de ces différentes entités  $\text{Q}^n$ , la Figure 17b souligne une légère augmentation de la quantité d'entité  $\text{Q}^3$  et une légère diminution de la quantité d'entités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^4$  (voir les valeurs dans le Tableau 2) lorsque le verre est irradié à des fluences élevées<sup>1</sup>. Il semble donc que l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  soit déplacé vers la droite lorsque le verre est irradié. D'après les travaux de Neuville et d'autres auteurs, de la même façon que l'évolution des positions des bandes présentée dans le paragraphe précédent, le déplacement de l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  vers la droite est en accord avec l'idée d'une augmentation de la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  au voisinage des entités  $\text{SiO}_4$  [21,51-53]. Cependant, il est important de noter que les évolutions observées sont extrêmement faibles (Tableau 2), et l'interprétation des résultats est donc à prendre avec grande précaution.

*Remarques :* Une observation intéressante concerne la corrélation entre la température fictive du verre et l'endommagement sous irradiation. Certains auteurs ont mis en évidence le fait que plus le verre est endommagé par l'irradiation (ce qui peut correspondre par exemple à une fluence d'irradiation croissante), plus sa température fictive augmente [19,20]. Or, Stebbins *et al.* [54] ont montré que l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  se déplace vers la gauche

<sup>1</sup> Il est important de noter que les aires relatives des différentes contributions  $\text{Q}^n$  obtenues par simulation ne sont pas directement liées aux rapports des concentrations des différentes espèces présentes (les probabilités de transition dépendent du type d'environnement considéré).

lorsque la température augmente. Dans notre cas, nous observons un déplacement de cet équilibre dans le sens inverse, ce qui est surprenant puisque la température fictive est supposée augmenter avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Une possible explication serait que les deux phénomènes se produisent simultanément. Il y aurait donc une augmentation de la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  disponibles au voisinage des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$  lorsque la fluence d'irradiation augmente, ce qui aurait pour conséquence de déplacer l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  vers la droite, mais également une augmentation de la température fictive du verre lorsque la fluence d'irradiation augmente, ce qui aurait pour conséquence un déplacement de l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  vers la gauche. Ces deux effets étant antagonistes, cela pourrait expliquer pourquoi nous ne voyons que très peu d'évolution au niveau de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ , contrairement aux autres régions du spectre qui présentent quant à elles des évolutions significatives. Notons toutefois que la comparaison de nos résultats et de ceux de Stebbins *et al.* [54] est à prendre avec précaution car leur étude a été menée sur des silicates fondus, et non pas sur des verres borosilicatés. La présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans nos échantillons peut donc influencer les déplacements d'équilibre mis en jeu lorsque la fluence d'irradiation augmente (ou lorsque la température fictive augmente).

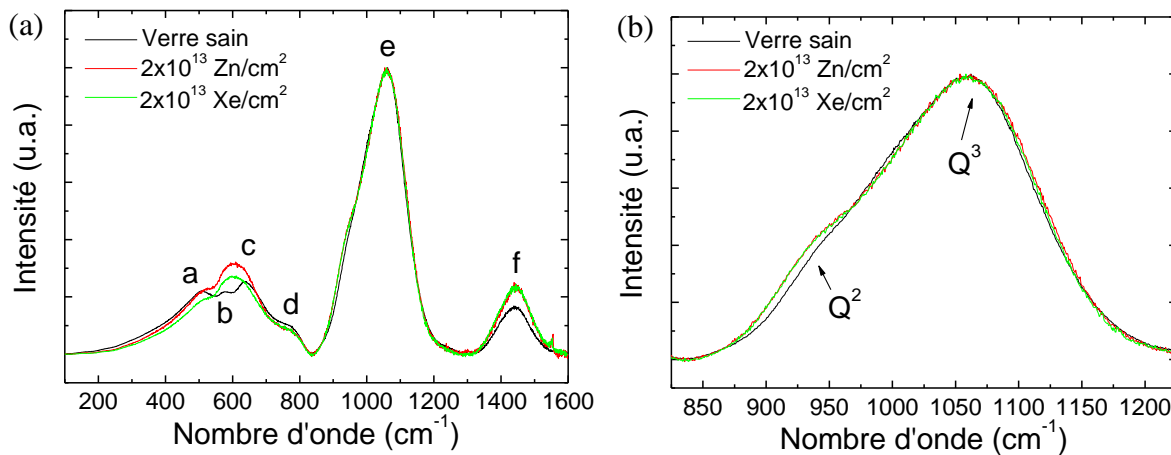
#### 2.1.3.2. Effet du pouvoir d'arrêt électronique $S_e$ de l'ion incident

De façon similaire à l'étude de l'effet de la fluence d'irradiation sur l'évolution de la structure du verre, nous avons voulu étudier l'effet du pouvoir d'arrêt électronique, pour une fluence d'irradiation donnée ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>). Les Figures 18a et 18b présentent les spectres Raman d'un échantillon de verre sain et de deux échantillons de verre irradiés respectivement aux ions Zn à 663 MeV ( $S_e = 6,5$  keV/nm) et aux ions Xe à 995 MeV ( $S_e = 17,5$  keV/nm).

Les évolutions observées ici sont en tout point similaires à celles présentées dans le paragraphe précédent, à savoir :

- Un décalage vers les hautes fréquences de la bande (a) associée aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  totalement polymérisées.
- Un décalage vers les hautes fréquences de la bande (b) associée aux vibrations des liaisons Si-O-Si entre les entités  $\text{SiO}_4$  dépolymérisées, et un chevauchement de cette bande avec celle associée aux vibrations des entités danburite (c).
- Une diminution de l'intensité de la bande (d) associée aux vibrations des diborates et une augmentation de l'intensité de la bande (f) associée aux vibrations des entités  $\text{BO}_3$ , mettant en évidence la transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$ .
- Un décalage vers les hautes fréquences de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{Q}^3$  et un décalage vers les basses fréquences de la bande associée aux vibrations des entités  $\text{Q}^2$ .

- De plus, de la même façon que dans le paragraphe précédent, une déconvolution de la large bande associée aux vibrations des entités  $Q^n$  montre un déplacement de l'équilibre  $Q^2 + Q^4 \leftrightarrow 2Q^3$  vers la droite lorsque le verre est irradié.



**Figure 18.** Evolution des spectres Raman des échantillons de verre en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des ions incidents. Pour les irradiations aux ions Zn à 663 MeV,  $S_e = 6,5$  keV/nm. Pour les irradiations aux ions Xe à 995 MeV,  $S_e = 17,5$  keV/nm. (a) région 100-1600  $cm^{-1}$  et (b) région 825-1225  $cm^{-1}$  où sont localisées les bandes associées aux vibrations des entités  $SiO_4 Q^n$ .

L'ensemble de ces évolutions a été observé pour les deux échantillons irradiés avec des ions et énergies différentes, ce qui suggère que le pouvoir d'arrêt électronique n'a pas d'effet sur la structure du verre, tout du moins pour les deux valeurs étudiées (6,5 et 17,5 keV/nm). Ce résultat est en accord avec les mesures de gonflement et de dureté réalisées (Tableau 1 et Figure 15) qui ne mettent pas non plus en évidence des différences entre les deux irradiations de haute énergie (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV).

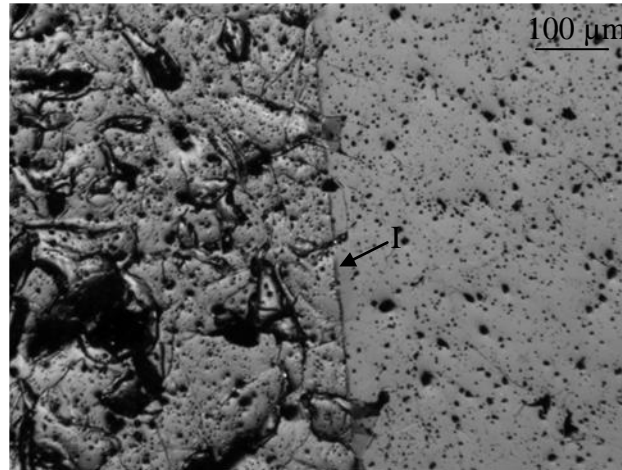
## 2.2. Etude de la céramique apatite

Lors des irradiations aux ions Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV, les échantillons de céramique apatite ont été très endommagés et se sont cassés dans l'enceinte. Il nous a donc été impossible de les étudier après irradiation. En revanche, ces expériences ont clairement mis en évidence le fait que l'apatite de composition  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  est très sensible à ce type d'irradiation, et qu'elle pouvait donc clairement être endommagée par cette méthode. Les seuls échantillons de céramique apatite irradiés aux ions lourds de haute énergie qui ont pu être exploités sont les échantillons irradiés aux ions Xe à 90 MeV sur la ligne IRRSUD du GANIL.

### 2.2.1. Etude du gonflement

Etant donné que les deux échantillons de céramique irradiés aux ions Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV n'ont pas pu être étudiés, une seule mesure de gonflement a pu être réalisée,

sur l'échantillon de céramique apatite irradié aux ions Xe à 90 MeV à une fluence de  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (aucun masque n'a été placé sur les échantillons de céramique irradiés à  $2 \times 10^{11}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, donc les mesures de gonflement n'ont pas été possibles pour ces échantillons). L'image de cet échantillon (Figure 19), obtenue par microscopie optique, montre une différence très nette entre la zone irradiée (à gauche de l'image) et la zone saine (à droite de l'image). La zone irradiée a été clairement endommagée, et de nombreux défauts sont apparus. La rugosité de surface est d'ailleurs beaucoup plus importante après irradiation.



**Figure 19.** Image (microscopie optique) de l'interface zone saine/zone irradiée (I) de la céramique apatite irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (90 MeV).

Le gonflement obtenu pour cet échantillon est présenté dans le Tableau 3. De la même façon que pour les mesures de gonflement réalisées sur les échantillons de verre irradiés (voir § 2.2.1.), la valeur du gonflement a été calculée en tenant compte de la profondeur endommagée, qui a été déterminée par spectroscopie Raman.

Ion	Energie (MeV)	Hauteur de marche (nm)	Profondeur irradiée (µm)	Profondeur endommagée (µm)	Gonflement (%)
Xe	90	350	9	7	5,0 ± 0,7

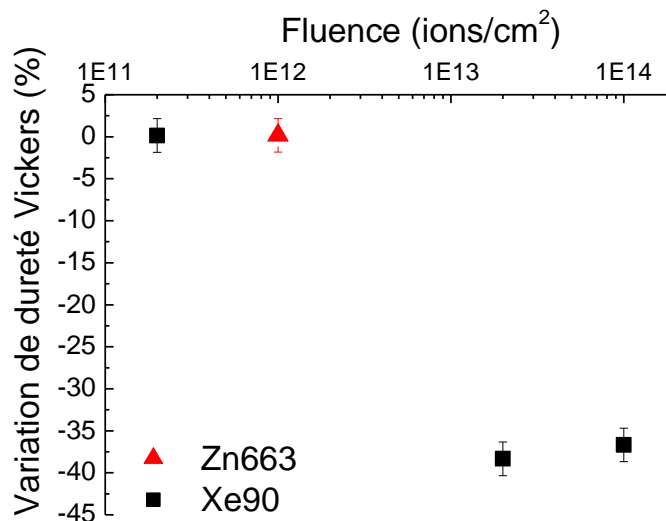
**Tableau 3.** Valeur obtenue pour la mesure du gonflement de la céramique apatite irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (90 MeV). La valeur de la profondeur irradiée a été obtenue avec le logiciel SRIM. La valeur de la profondeur endommagée a été obtenue par spectroscopie Raman, en réalisant une cartographie en x sur la tranche de l'échantillon. La valeur proposée est celle pour laquelle l'allure du spectre commence à changer et à se rapprocher de l'allure du spectre de la céramique saine non irradiée. La valeur du gonflement obtenue correspond au rapport entre la hauteur de marche (moyenne sur 6 mesures) et la profondeur endommagée.

**Le gonflement est estimé à 5 %** pour cet échantillon (Tableau 3). Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur obtenue pour les échantillons de céramique apatite irradiés à l'or en mode double énergie (1,9-6,75 MeV) présentés précédemment (Figure 9) ainsi qu'à la valeur reportée dans la littérature pour une céramique de même composition dopée avec du <sup>244</sup>Cm [7]. A notre connaissance, aucune étude menée sur des échantillons cristallins irradiés aux ions lourds de haute énergie n'a révélé de phénomène de fluage dans de telles conditions. Il

semble donc que la différence de gonflement observée soit due à la méthode de mesure, qui est probablement moins adaptée lorsque la profondeur endommagée est grande et qui a tendance à minimiser la valeur du gonflement réel.

### 2.2.2. Etude de la dureté

Des mesures de dureté ont été réalisées sur les différents échantillons de céramique apatite irradiés aux ions Xe à 90 MeV et aux ions Zn à 663 MeV pour une faible fluence ( $1 \times 10^{12}$  Zn/cm<sup>2</sup>) où la céramique n'a pas été détruite lors de l'irradiation et a donc pu être étudiée. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 20.



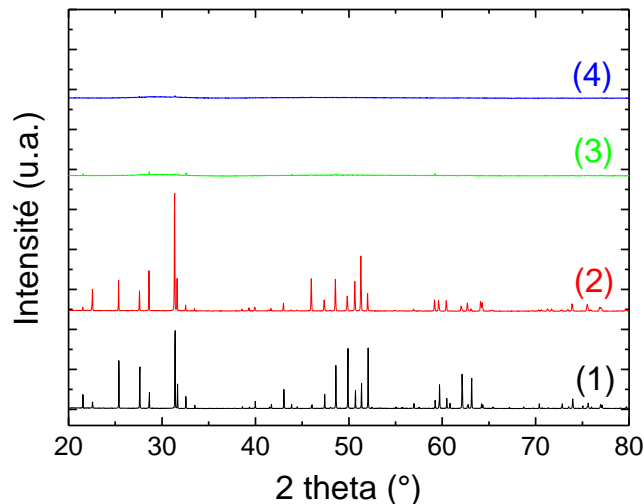
**Figure 20.** Variation de la dureté Vickers des échantillons de céramique apatite irradiés par différents ions et énergies (Xe 90 MeV et Zn 663 MeV) en fonction de la fluence d'irradiation. L'ordonnée 0 correspond à la valeur de la dureté initiale de la céramique apatite saine.

Pour les faibles fluences d'irradiation, la dureté de la céramique n'évolue pas, quels que soient l'ion et l'énergie utilisés pour l'irradiation. Pour les fluences les plus élevées, la dureté de la céramique diminue fortement et atteint une valeur de saturation. **La dureté observée est alors environ 37 % plus faible que la dureté initiale mesurée sur la céramique apatite saine.**

### 2.2.3. Etude de l'amorphisation par DRX

L'amorphisation de la phase apatite a été étudiée par DRX. La Figure 21 présente les diagrammes de rayons X enregistrés pour les échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations aux ions Xe à 90 MeV. Pour la première fluence de  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>, aucune évolution des pics de diffraction n'est observée, en ce qui concerne leur position ou leur largeur à mi-hauteur. La seule différence concerne l'intensité relative des pics de diffraction, qui varient entre le diffractogramme de la céramique saine et le diffractogramme de la céramique irradiée à  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Cette différence s'explique simplement par le fait les

échantillons n'ont pas forcément été positionnés de la même façon dans le diffractomètre avant et après irradiation aux ions lourds. Il se peut donc que la statistique de distribution d'orientation des grains soit différente avant et après irradiation ce qui explique que des plans diffractent préférentiellement par rapport à d'autres. Hormis cette légère différence qui n'est pas liée à l'irradiation, aucune modification structurale n'est observée pour cette faible fluence (cela s'explique par le fait que moins de 4 % de l'échantillon ont été recouverts par les traces amorphes).



**Figure 21.** Diagrammes de rayons X des échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations aux ions Xe à 90 MeV en fonction de la fluence d'irradiation. (1) céramique non irradiée, (2)  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (3)  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (4)  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

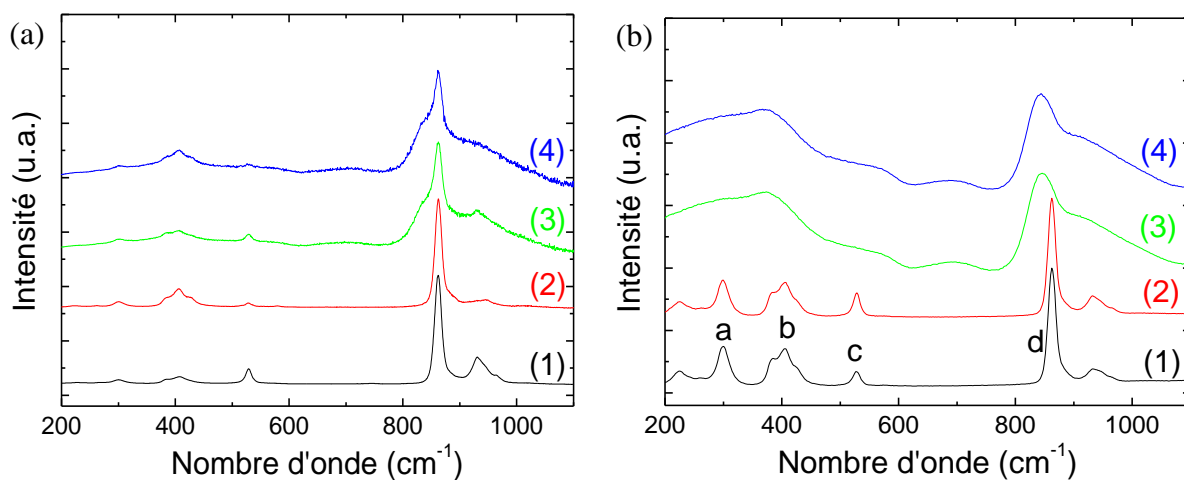
**Lorsque la fluence d'irradiation augmente, l'amorphisation de l'apatite apparaît très nettement.** En effet, plus aucun pic de diffraction n'est observé pour des fluences supérieures ou égales à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, ce qui est caractéristique d'un état amorphe. Ainsi, cette étude met en évidence le fait qu'il est possible d'amorphiser la phase cristalline apatite avec des traces créées par des irradiations de haute énergie, et donc par conséquent avec des excitations électroniques très intenses.

#### 2.2.4. Etude structurale par spectroscopie Raman

##### 2.2.4.1. Effet de la fluence d'irradiation

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par DRX, en ce qui concerne l'évolution de la structure de la phase apatite sous irradiation. Les premiers spectres Raman ont été enregistrés en sondant la surface des échantillons de céramique apatite, en considérant que la profondeur irradiée (environ 9  $\mu\text{m}$ ) était nettement supérieure à la profondeur sondée par le laser (environ 2  $\mu\text{m}$  en théorie). Cependant, la Figure 22a, qui présente les résultats obtenus pour ces mesures, met clairement en évidence le fait que les spectres Raman des échantillons de céramique apatite irradiés aux fortes fluences résultent de la superposition des spectres de la céramique apatite saine et de la

céramique apatite endommagée. La profondeur sondée (en  $z$ ) est donc beaucoup plus importante en pratique qu'en théorie (même avec un objectif x100), ce qui a déjà été observé par Nasdala *et al.* [55] dans le cadre de l'étude par spectroscopie Raman des dommages créés dans une monazite irradiée aux ions lourds de l'ordre du MeV. C'est cette observation qui a motivé notre choix d'étudier les échantillons irradiés sur la tranche après les avoir sectionnés, afin d'être sûr de ne sonder que la zone irradiée. La Figure 22b présente les spectres obtenus dans ce dernier cas. La différence entre les deux méthodes d'étude apparaît clairement. En effet, lorsque les spectres Raman sont enregistrés sur la tranche des échantillons, la contribution due à la céramique apatite saine a disparu. Pour l'interprétation des spectres, nous avons donc considéré les résultats obtenus en réalisant les mesures sur la tranche des échantillons (Figure 22b), et ce sont ces spectres que nous détaillons dans le paragraphe suivant.



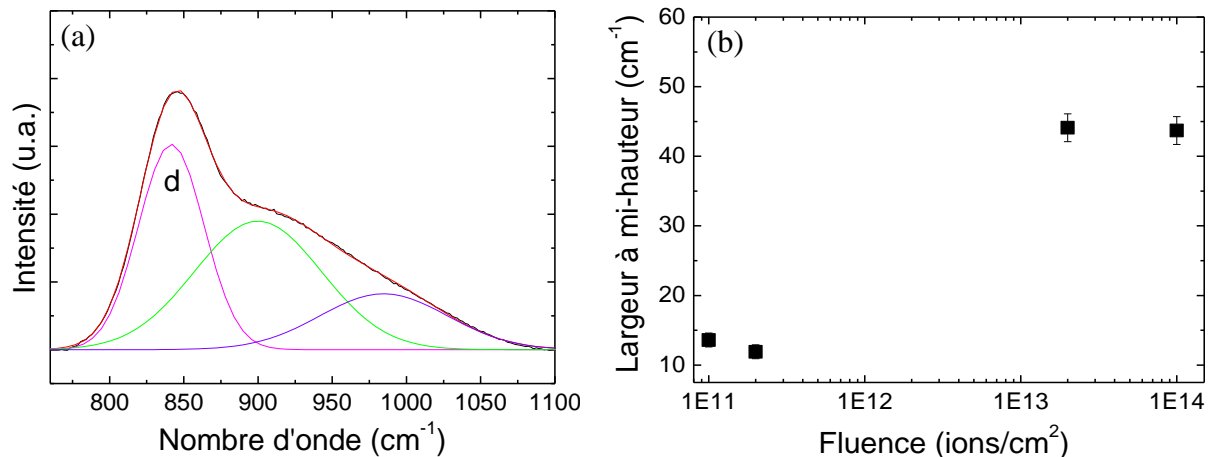
**Figure 22.** Evolution du spectre Raman des échantillons de céramique apatite soumis à des irradiations aux ions Xe à 90 MeV en fonction de la fluence d'irradiation. (a) en réalisant la mesure à la surface des échantillons, (b) en réalisant la mesure sur la tranche des échantillons. (1) céramique non irradiée, (2)  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (3)  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (4)  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

De la même façon que pour les diffractogrammes présentés dans la Figure 21, les spectres Raman de la céramique apatite saine et de la céramique apatite irradiée aux ions Xe à  $2 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup> ont une allure très similaire (Figure 22b). Aucun décalage des bandes de vibration n'est observé ni d'élargissement significatif de leur largeur à mi-hauteur, ce qui suggère que la structure de la phase n'a pas évolué. En revanche, lorsque la fluence d'irradiation augmente fortement, des évolutions importantes sont observées. Il apparaît que les bandes de vibration se déplacent vers les basses fréquences, et ceci est particulièrement visible pour la bande principale (d) associée à la vibration des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>0</sup>. En effet, avant irradiation, cette bande est située à 862 cm<sup>-1</sup>. Après irradiation aux ions Xe à  $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, elle se situe à 840 cm<sup>-1</sup>, c'est-à-dire qu'elle s'est déplacée de 20 cm<sup>-1</sup>. Ce décalage vers les basses fréquences peut être dû à une augmentation de la distance Si-O. De plus, il apparaît que toutes les bandes de vibration présentes sur les spectres s'élargissent fortement après ces irradiations à forte fluence, ce qui est en accord avec une augmentation du



désordre et un amorphisation de la phase apatite. En outre, il est intéressant de noter qu'une nouvelle contribution très large d'origine inconnue apparaît vers  $700\text{ cm}^{-1}$ .

De la même façon que pour les échantillons de céramique irradiés à l'or en mode double énergie (1,9-6,75 MeV), présentés précédemment (voir § 1.2.4.), la bande principale (d) associée à la vibration symétrique d'élongation des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^0$  a été déconvoluée afin d'étudier l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la fluence d'irradiation (Figures 23a et 23b).



**Figure 23.** (a) Exemple de déconvolution réalisée dans la région  $750\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  associée aux bandes de vibrations symétriques d'élongation des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^0$  dans l'échantillon de céramique apatite irradié aux ions Xe à 90 MeV à une fluence de  $2 \times 10^{13}\text{ Xe/cm}^2$ . (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman (d) située initialement à  $862\text{ cm}^{-1}$  et associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4\text{ Q}^0$  de la céramique apatite irradiée aux ions Xe à 90 MeV, en fonction de la fluence d'irradiation. Pour faciliter la lecture, la largeur à mi-hauteur obtenue pour la céramique apatite saine est positionnée arbitrairement à une fluence de  $1 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ .

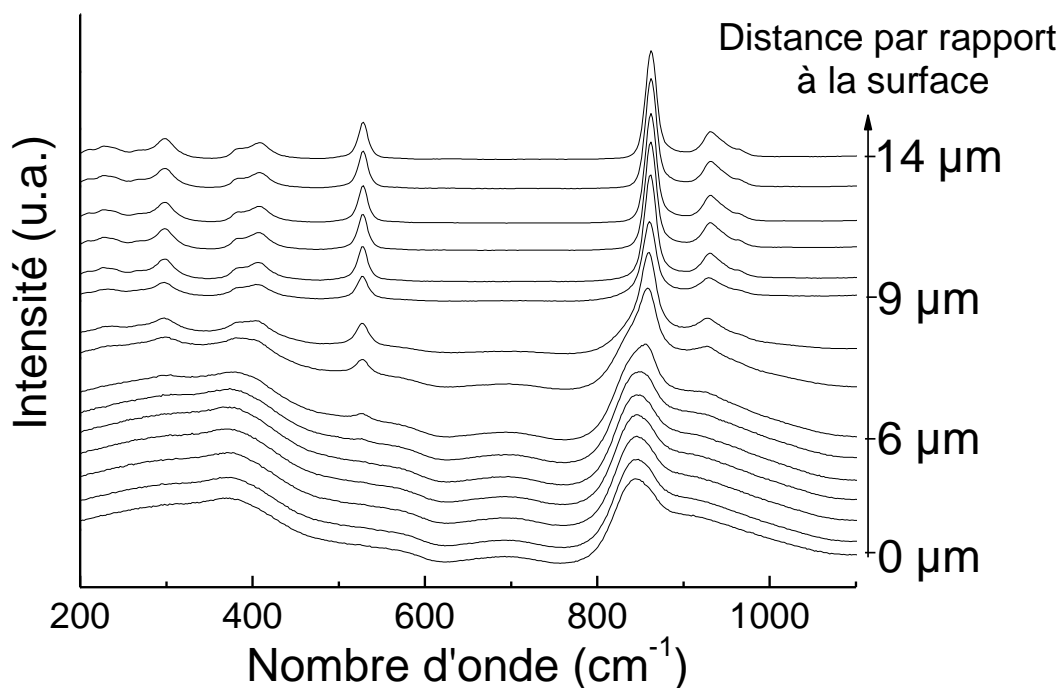
Il apparaît ainsi que l'élargissement de cette bande est très significatif étant donné que sa largeur à mi-hauteur passe d'une valeur de  $13\text{ cm}^{-1}$  avant irradiation et à très faible fluence ( $2 \times 10^{11}\text{ Xe/cm}^2$ ) à une valeur de  $45\text{ cm}^{-1}$  après irradiation à forte fluence ( $2 \times 10^{13}$  et  $1 \times 10^{14}\text{ Xe/cm}^2$ ). La valeur de la largeur à mi-hauteur semble d'ailleurs atteindre un plateau de saturation, ce qui met en évidence le fait que l'apatite est totalement désordonnée, amorphisée et que le dommage créé est maximal. Cette saturation est ainsi en accord avec les évolutions des diffractogrammes (Figure 21) et également avec les évolutions macroscopiques observées, en particulier en ce qui concerne les variations de dureté (Figure 20).

#### 2.2.4.2. Effet du pouvoir d'arrêt électronique $S_e$ de l'ion incident

L'étude des échantillons sur la tranche nous a ouvert de nouvelles perspectives. Comme nous l'avons vu précédemment, cela nous a permis d'être sûrs de ne sonder que la zone irradiée et donc de ne pas avoir un signal « pollué » par le signal résiduel de l'apatite saine sous-jacente à la zone amorphe (voir § 2.3.4.1.). Avec cette méthode de mesure, nous avons également pu déterminer les profondeurs réellement endommagées lors des irradiations, ce qui nous a permis d'affiner nos calculs de gonflement (voir § 2.2.1. et 2.3.1.). Dans le cadre de l'étude de l'évolution structurale d'une céramique apatite sous irradiation, l'étude des échantillons sur la

tranche présente un intérêt supplémentaire. En effet, pour les irradiations aux ions Xe à 90 MeV, les simulations réalisées avec le logiciel SRIM mettent en évidence une diminution progressive du pouvoir d'arrêt électronique avec la profondeur de pénétration de l'ion (voir chapitre 2 de la partie B). En étudiant les échantillons sur la tranche, il est possible de réaliser des cartographies en x sur toute la zone irradiée afin de s'intéresser à l'effet du pouvoir d'arrêt électronique sur l'amorphisation de notre matériau  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et, en particulier, de déterminer le seuil d'apparition des traces (causant l'amorphisation) à température ambiante.

La Figure 24 présente les spectres Raman obtenus avec une cartographie de la zone irradiée, qui s'étend, d'après le logiciel SRIM, sur une distance de 9  $\mu\text{m}$ .



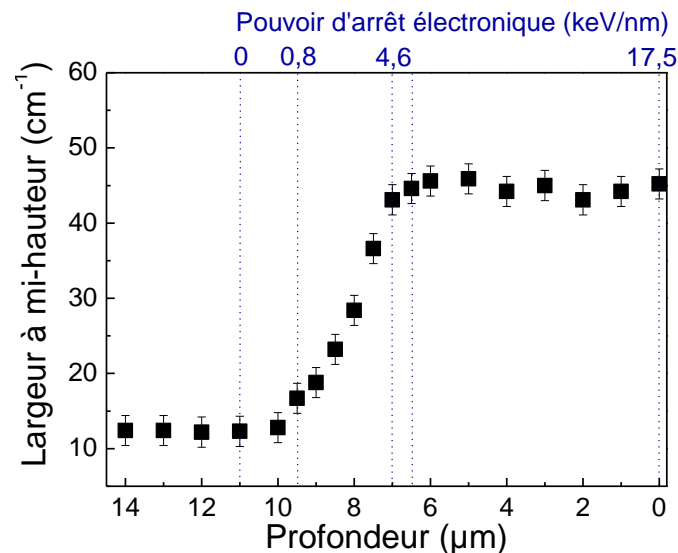
**Figure 24.** Evolution du spectre Raman d'une céramique apatite irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (90 MeV) en fonction de la distance par rapport à la surface.

Ces spectres mettent clairement en évidence une différence importante entre la zone irradiée (de 0 à 9  $\mu\text{m}$ ) et la zone saine (de 9 à 14  $\mu\text{m}$ ). De plus, tous les spectres enregistrés dans la zone irradiée n'ont pas la même allure. En effet, à partir d'une profondeur irradiée de 6  $\mu\text{m}$ , l'allure des spectres de la céramique irradiée commence à changer et à se rapprocher de l'allure des spectres de la céramique saine.

Afin de suivre cette évolution de façon plus précise, des déconvolutions ont été réalisées sur la bande principale (d) des spectres, associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^0$ , et la largeur à mi-hauteur de cette bande a été déduite. L'évolution de cette largeur à mi-hauteur est présentée dans la Figure 25, en fonction de la profondeur irradiée, pour un échantillon de céramique apatite irradié aux ions Xe à 90 MeV à une fluence de

$2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Le pouvoir d'arrêt électronique associé (obtenu au moyen du logiciel SRIM) a également été reporté sur cette figure.

La Figure 25 peut se décomposer en trois parties distinctes. La première partie correspond à des profondeurs sondées comprises entre 14 et 10 μm, où les ions Xe n'ont pas pénétré. La largeur à mi-hauteur n'évolue donc pas et sa valeur est de 13 cm<sup>-1</sup>. Dans la deuxième partie de la figure, les profondeurs sondées sont comprises entre 9,5 et 7 μm, ce qui correspond à des pouvoirs d'arrêt électronique compris entre 0,8 et 4,6 keV/nm. La largeur à mi-hauteur évolue ici de façon progressive passant de 13 cm<sup>-1</sup> à 45 cm<sup>-1</sup>, signe d'une augmentation du désordre dans la structure de la phase apatite, lorsqu'on se rapproche de la surface. Finalement, dans la dernière partie de la figure où les profondeurs sondées se situent entre 6,5 et 0 μm (le zéro correspond à la surface de l'échantillon), correspondant à des pouvoirs d'arrêt électronique compris entre 5,2 et 17,5 keV/nm, la largeur à mi-hauteur est de 45 cm<sup>-1</sup> et n'évolue plus. Elle a atteint un pallier de saturation, ce qui confirme les résultats observés précédemment dans la Figure 23b.



**Figure 25.** Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman (*d*) située initialement à 862 cm<sup>-1</sup> et associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités SiO<sub>4</sub> Q<sup>0</sup> de la céramique apatite irradiée à 2×10<sup>13</sup> Xe/cm<sup>2</sup> (90 MeV), en fonction de la profondeur irradiée. Le pouvoir d'arrêt électronique associé à cette profondeur a également été reporté pour certains points.

A partir de ces observations, il apparaît qu'au dessus d'un pouvoir d'arrêt électronique de 5,2 keV/nm, il y a amorphisation totale de l'apatite, alors que pour un pouvoir d'arrêt électronique inférieur à 0,8 keV/nm, le matériau reste entièrement cristallin. Entre ces deux valeurs, l'apatite est progressivement endommagée. Ce phénomène de transition peut s'expliquer par l'utilisation d'un objectif x40. En effet, dans ce cas, la zone sondée est supérieure à 2 μm, c'est-à-dire supérieure à l'intervalle de mesure (0,5 μm). Les largeurs à mi-hauteur obtenues correspondent donc en réalité à une moyenne entre une zone moins endommagée, située à une profondeur plus importante, et une zone plus endommagée, plus proche de la surface. Néanmoins, en tenant compte de cette information et en considérant que la largeur à mi-hauteur est bien représentative de l'amorphisation du matériau [30-35], ces

résultats permettent d'indiquer l'existence d'un seuil en pouvoir d'arrêt électronique pour l'amorphisation de l'apatite, qui se situe entre 0,8 et 5 keV/nm.

### 2.3. Comparaison des phases de références (verre, céramique apatite) irradiées aux ions lourds de basse et haute énergies

Afin de savoir si les irradiations aux ions lourds de haute énergie peuvent être utilisées pour simuler l'état final endommagé des vitrocéramiques à base d'apatite, un bilan comparatif des modifications macroscopiques et structurales induites par les irradiations de faible et haute énergies dans le verre et la céramique apatite (phases de référence) est nécessaire. Le Tableau 4 présente un récapitulatif des modifications observées pour ces échantillons.

	Faible énergie		Haute énergie	
	Verre	Céramique	Verre	Céramique
<b>Gonflement (%)</b>	~ 1%	~ 8%	~ 0,2-0,5%	~ 5%
<b>Variation de dureté (%)</b>	-33%	-37%	-33-35%	-37-38%
<b>Evolutions structurales du verre</b>	- Transformation B(IV) → B(III)		- Transformation B(IV) → B(III)	
	- Décalage haute fréquence des bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O-Si		- Décalage haute fréquence des bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O-Si	
	- Décalage haute fréquence de la bande associée aux vibrations des entités Q <sup>3</sup>	---	- Décalage haute fréquence de la bande associée aux vibrations des entités Q <sup>3</sup>	---
	- Décalage basse fréquence de la bande associée aux vibrations des entités Q <sup>2</sup>		- Décalage basse fréquence de la bande associée aux vibrations des entités Q <sup>2</sup>	
		- Equilibre Q <sup>2</sup> + Q <sup>4</sup> ↔ 2Q <sup>3</sup> déplacé vers la droite		
<b>Position bande Raman apatite (cm<sup>-1</sup>)</b>	---	846 (valeur initiale : 862)	---	840 (valeur initiale : 862)
<b>FWHM apatite (cm<sup>-1</sup>)</b>	---	~ 50 (valeur initiale : 13)	---	~ 45 (valeur initiale : 13)

**Tableau 4.** Comparaison des modifications macroscopiques et structurales induites par des irradiations aux ions lourds de faible (Au 1,9-6,75 MeV) et haute (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) énergies dans les phases de références étudiées (verre et céramique apatite).

**En ce qui concerne les mesures de gonflement, les valeurs obtenues pour les différentes énergies sont assez proches, à la fois pour le verre et pour la céramique. Néanmoins, ces valeurs sont légèrement plus faibles dans le cas des irradiations aux ions lourds de haute énergie.** Comme nous l'avons expliqué précédemment (voir § 2.2.1.), cette différence est probablement due à la méthode de mesure qui prend en compte la profondeur endommagée (ou la profondeur totale irradiée). Cette profondeur étant beaucoup plus importante dans le cas des irradiations de haute énergie, il se peut que l'incertitude sur le calcul du gonflement soit également plus importante. Ceci est notamment mis en évidence par la différence de gonflement obtenue pour les deux échantillons de verre irradiés aux ions Xe, à la même fluence ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) mais avec une énergie différente (995 MeV et 90 MeV). Pour la plus grande énergie (995 MeV) donnant lieu à une profondeur endommagée plus importante (54 µm), le gonflement obtenu est de 0,2 %, tandis que pour la plus faible énergie (90 MeV) donnant lieu à une profondeur endommagée moins importante (11 µm), le gonflement obtenu est de 0,5 %. Le gonflement étant supposé être identique dans les deux cas (car il s'agit du même ion et de la même fluence d'irradiation), il semble logique de penser que la différence observée provient du calcul, qui est peut être inadapté dans ce cas. De plus, la différence entre le gonflement du verre généré par des irradiations de faible énergie et celui généré par des irradiations de haute énergie est plus importante (> 50 %) que celle observée dans le cas des céramiques (37,5 %). Il est donc possible qu'un phénomène de fluage vienne s'ajouter à l'incertitude sur le calcul du gonflement et que celui-ci ait tendance à diminuer la hauteur de marche utilisée dans le calcul du gonflement. En effet, la hauteur de marche est mesurée parallèlement au faisceau d'ion, tandis que le verre a tendance à s'étaler perpendiculairement au faisceau d'ion [43]. Il se peut donc que la valeur de la hauteur de marche obtenue soit plus faible que ce qu'elle aurait été si le verre n'avait pas flué, et ceci peut donc avoir pour conséquence une diminution de la valeur du gonflement.

**Concernant l'évolution de la dureté, elle est vraiment similaire pour les deux types d'irradiations aux ions lourds de faible et haute énergies.** En effet, **pour le verre, la dureté diminue dans les deux cas d'environ 33 % par rapport à la dureté initiale, et pour la céramique apatite, la dureté obtenue après irradiation est, dans les deux cas, 37 % plus faible que la dureté initiale.** Ces résultats sont donc en accord avec l'idée d'un même état final du matériau après des irradiations aux ions lourds de l'ordre du MeV (interactions nucléaires essentiellement) ou après des irradiations aux ions lourds hautement énergétiques de l'ordre du GeV (excitations électroniques intenses essentiellement).

De la même façon que pour les modifications macroscopiques (gonflement, dureté), **les modifications structurales observées par spectroscopie Raman sur les échantillons de verre irradiés sont en accord pour les deux types d'irradiation.** En particulier, un phénomène majeur se produisant sous irradiation est **la transformation d'une fraction d'unités BO<sub>4</sub> en unités BO<sub>3</sub><sup>2</sup>**, ce qui a pour conséquence un changement de rôle d'une

---

<sup>2</sup> Notons qu'il n'est pas possible d'accéder à la quantité d'unités BO<sub>4</sub> concernés par cette transformation uniquement à partir des résultats de spectroscopie Raman. Pour cela, il faudrait réaliser une étude par RMN <sup>11</sup>B sur des échantillons irradiés de manière quasi-homogène (poudre très fine), comme cela a été fait par Peugeot *et al.* sur des verres borosilicatés très simples [19].

fraction des ions  $\text{Na}^+$ , qui passent de compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à modificateurs de réseau près des NBOs. Ceci engendre donc également une **modification de l'environnement des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$** , caractérisé par un déplacement de la position des bandes associées aux vibrations des entités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$ , et par un déplacement de l'équilibre  $\text{Q}^2 + \text{Q}^4 \leftrightarrow 2\text{Q}^3$  vers la droite [21].

Enfin, **en ce qui concerne l'étude des spectres Raman de la céramique apatite irradiée**, là encore, **les mêmes évolutions sont observées pour les deux types d'irradiation, à savoir un décalage de la position des bandes Raman vers les basses fréquences après irradiation et un élargissement important de leur largeur à mi-hauteur**. En particulier, la bande principale située à  $862 \text{ cm}^{-1}$  avant irradiation et possédant une largeur à mi-hauteur de  $13 \text{ cm}^{-1}$  se décale à  $846 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $52 \text{ cm}^{-1}$  pour les irradiations de faible énergie, et se décale à  $840 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $45 \text{ cm}^{-1}$  pour les irradiations de haute énergie. Les évolutions sont donc similaires dans les deux cas, et assez proches, ce qui laisse à penser que la structure finale de l'apatite amorphe obtenue pour les deux types d'irradiation est comparable. De plus, dans les deux cas, une nouvelle bande (très large) de vibration apparaît vers  $700 \text{ cm}^{-1}$ , d'origine inconnue, confirmant le fait que la structure de la céramique apatite semble évoluer de la même façon pour les deux types d'irradiation.

Ainsi, d'après l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude, il apparaît que **l'état final des deux phases de référence (verre et céramique apatite) est similaire pour les irradiations de faible et haute énergies**. En effet, quel que soit le type d'irradiation utilisé et les interactions mises en jeu dans les deux cas (chocs balistiques ou excitations électroniques intenses), les modifications macroscopiques et structurales observées sont proches, ce qui signifie que l'état final des échantillons est voisin. Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence le fait que **l'utilisation des irradiations de haute énergie est légitime pour l'étude de la résistance à l'irradiation de vitrocéramiques**, car même si les interactions mises en jeu ne représentent absolument pas les désintégrations  $\alpha$  des actinides (contribution importante des chocs balistiques induits par les noyaux de recul), l'état final, c'est-à-dire les conséquences de ces désintégrations, peuvent être obtenues efficacement par ce biais. Ce type d'irradiation ouvre donc un nouveau champ de perspectives pour l'étude du comportement à long terme des matériaux polyphasés de type vitrocéramiques.

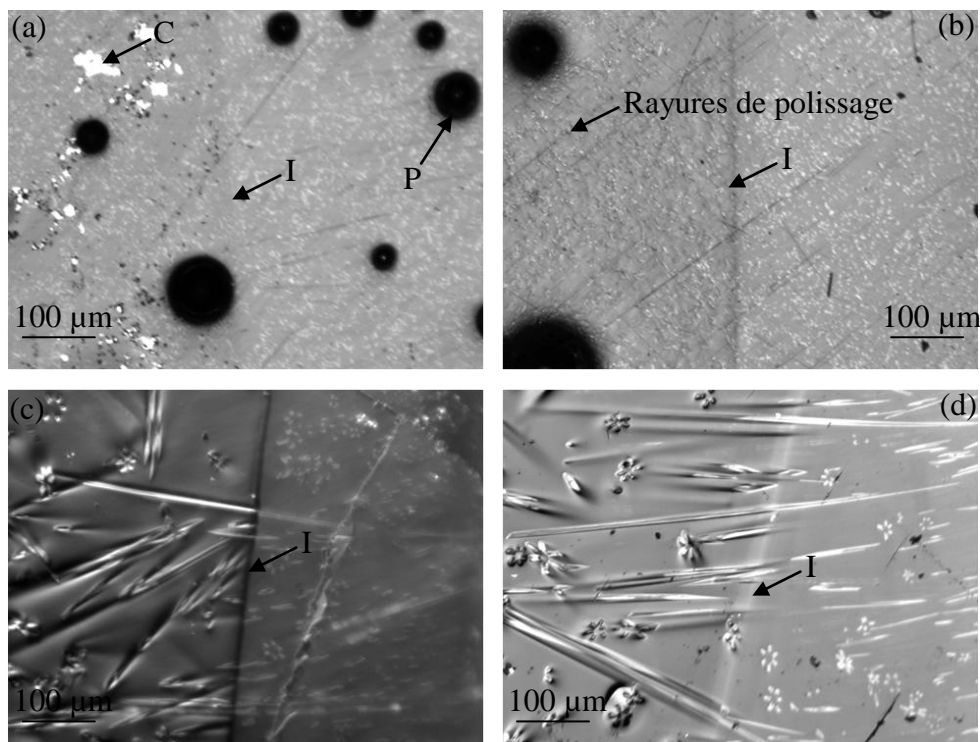
## ***2.4. Etude des vitrocéramiques***

Cette partie présente l'étude du comportement sous irradiation des échantillons de vitrocéramique à base d'apatite VC2 et VC3. Il s'agit d'une part, d'étudier les évolutions macroscopiques et structurales engendrées par les irradiations dans ces matériaux et de les comparer aux évolutions observées pour les phases séparées étudiées plus haut, le verre et la céramique apatite. D'autre part, nous nous intéressons aux risques de microfissuration de ces échantillons polyphasés due à la différence de gonflement entre la phase cristalline apatite et

le verre et à l'impact de la microstructure, à savoir la taille des cristaux dans notre cas, sur ces risques de microfissuration.

#### 2.4.1. Etude du gonflement

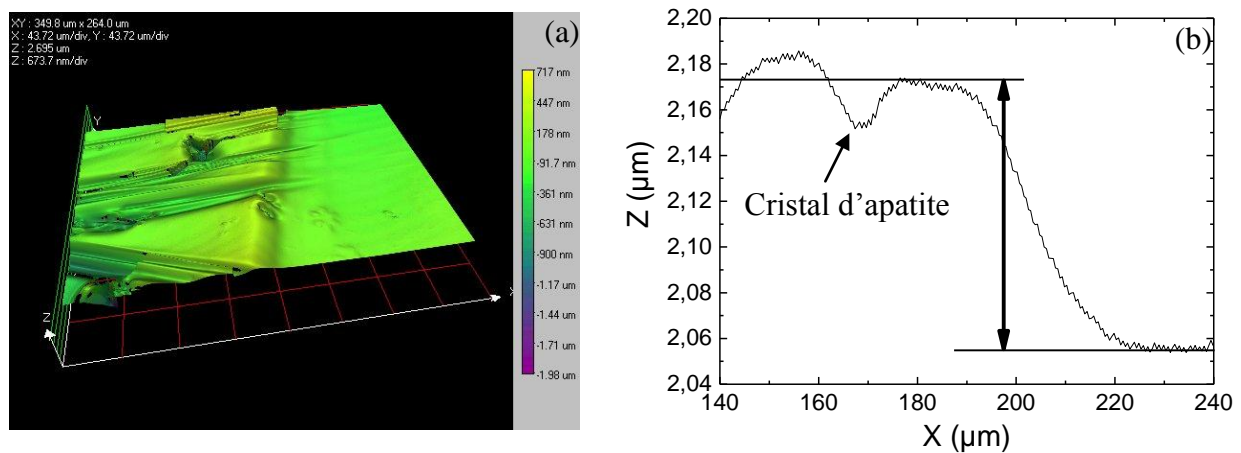
De la même façon que pour les phases de référence (verre et céramique apatite), des mesures de gonflement ont été réalisées sur les différents échantillons de vitrocéramique irradiés. La Figure 26 présente les images, obtenues par microscopie optique, de l'interface entre la zone irradiée (à gauche des images) et la zone saine (à droite des images) pour les quatre échantillons (deux échantillons VC2 et deux échantillons VC3) irradiés aux ions Zn à 663 MeV ou Xe à 995 MeV.



**Figure 26.** Images (microscopie optique) des interfaces zone saine/zone irradiée (I) aux ions lourds de haute énergie des vitrocéramiques VC2 et VC3 irradiées à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. (a) VC2 irradiée aux ions Zn à 663 MeV, (b) VC2 irradiée aux ions Xe à 995 MeV, (c) VC3 irradiée aux ions Zn à 663 MeV, (d) VC3 irradiée aux ions Xe à 995 MeV. La zone irradiée est située à gauche des images et la zone saine est située à droite des images. C : traces de carbone résiduel issues de la métallisation des échantillons pour les observations aux MEB. P : pores présents dans les échantillons de vitrocéramique VC2 et qui proviennent de la méthode de synthèse (poudre de verre traitée thermiquement). Notons que les cristaux d'apatite ont des formes d'aiguilles ou de « fleurs » (particulièrement visible sur la figure 27d) selon leur orientation dans différentes directions.

Cette interface apparaît nettement pour les quatre échantillons, et plus particulièrement pour les deux échantillons VC3 (Figures 26c et 26d). Pour ces deux derniers, il semble même que les cristaux d'apatite, qui sont présents à l'extrême surface des échantillons polis avant irradiation, « s'enfoncent » dans le verre comme si le verre s'était ramolli autour d'eux au cours de l'irradiation.

Cela est confirmé par le profil 3D et le profil de hauteur de marche qui sont respectivement présentés dans les Figures 27a et 27b. Cet « enfoncement » pourrait s'expliquer par un effet de fluage du verre sous l'effet du faisceau d'ions de haute énergie. En effet, si le verre flue au cours de l'irradiation, cela va se traduire au niveau de la surface par un « étalement » perpendiculaire au faisceau d'ion [43]. Cependant, la présence des cristaux d'apatite va empêcher cet étalement qui va alors remonter sur les bords des cristaux, ce qui donnera l'impression d'un enfoncement de ces derniers dans la phase vitreuse.



**Figure 27.** (a) Profil 3D de la surface et (b) profil de hauteur de marche de la vitrocéramique VC3 irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (995 MeV). La zone irradiée et la zone saine sont situées respectivement à gauche et à droite des figures.

En ce qui concerne les mesures de gonflement des vitrocéramiques, la détermination de la valeur de la profondeur endommagée est délicate. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (voir § 2.2.1., 2.3.1. et 2.3.4.2.), la profondeur endommagée n'est pas forcément identique à la profondeur irradiée déterminée à l'aide du logiciel SRIM car le pouvoir d'arrêt électronique des ions n'est pas constant sur toute la zone irradiée. De plus, la profondeur irradiée ne dépend pas uniquement de l'ion incident et de son énergie, mais également du matériau. C'est la raison pour laquelle pour un même ion et une même énergie, la profondeur de pénétration des ions n'est pas la même dans le verre et dans la céramique apatite. Dans le cas présenté ici, il s'agit de matériaux composites verre + cristaux (VC2 et VC3), dont la proportion relative des deux phases n'est pas connue. Nous ne pouvons donc pas donner une valeur précise de gonflement, mais plutôt une gamme de gonflement, qui dépend de la concentration en apatite dans les vitrocéramiques. Ces valeurs de gonflement sont présentées dans le Tableau 5.

Globalement, **le gonflement des quatre échantillons se situe autour de 0,4 %**. Il n'y a pas de différence notable entre les deux vitrocéramiques, ni entre les deux ions incidents étudiés (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV). La valeur de gonflement obtenue est donc légèrement supérieure à la valeur de gonflement des échantillons de verre irradiés dans les mêmes conditions (gonflement de 0,2 %) mais bien plus faible que celle obtenue pour la céramique apatite (5 %). Ce résultat peut s'expliquer par la présence des cristaux d'apatite qui conduisent vraisemblablement à un gonflement du matériau supérieur à celui du verre seul. Cependant, et



de la même façon que pour les échantillons de verre seul, le gonflement obtenu est probablement minimisé en raison du fluage de la phase vitreuse.

Echantillons	Ion	Energie (MeV)	Profondeur endommagée ( $\mu\text{m}$ )	Gonflement (%)
VC2	Zn	663	Entre 65 et 75 $\mu\text{m}$	Entre 0,36 et 0,42 %
VC2	Xe	995	Entre 45 et 54 $\mu\text{m}$	Entre 0,39 et 0,46 %
VC3	Zn	663	Entre 65 et 75 $\mu\text{m}$	Entre 0,33 et 0,38 %
VC3	Xe	995	Entre 45 et 54 $\mu\text{m}$	Entre 0,36 et 0,43 %

**Tableau 5.** Valeurs obtenues pour les mesures du gonflement des échantillons de vitrocéramiques VC2 et VC3 irradiées à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les valeurs de profondeurs endommagées sont celles obtenues pour les phases de référence (verre et céramique apatite). La profondeur endommagée dans les vitrocéramiques se situe donc entre les deux valeurs données pour chaque échantillon.

#### 2.4.2. Etude de la dureté de la phase vitreuse

Des mesures de dureté ont également été réalisées sur les échantillons de vitrocéramique. Le Tableau 6 présente les variations de dureté obtenues pour la phase vitreuse des vitrocéramiques entre les cristaux d'apatite. Les mesures de dureté n'ont pas pu être réalisées sur les cristaux contenus dans les vitrocéramiques car leur taille était trop faible et l'indenteur s'enfonçait dans le verre résiduel pendant la mesure.

Echantillons	Ion	Energie (MeV)	Variation de dureté Vickers (%)
VC2	Zn	663	-34,8
VC2	Xe	995	-33,3
VC3	Zn	663	-33,9
VC3	Xe	995	-33,2

**Tableau 6.** Variation de la dureté Vickers de la phase vitreuse présente autour des cristaux d'apatite dans les échantillons de vitrocéramiques VC2 et VC3 irradiés par différents ions et énergies (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

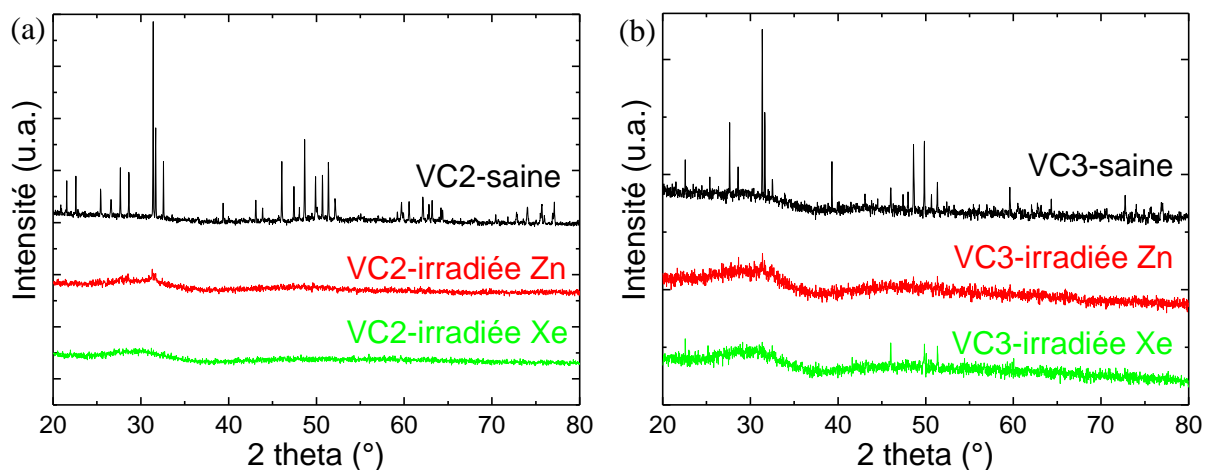
Il apparaît que **la dureté de tous les échantillons de vitrocéramique diminue après irradiation et que sa valeur est environ 33-35 % plus faible que la valeur de la dureté initiale de la phase vitreuse des vitrocéramiques VC2 et VC3**. Aucune différence n'est donc observée entre les deux vitrocéramiques, ni entre les deux ions (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) étudiés et la variation de dureté observée est très voisine de celle obtenue pour le verre (Figure 15).

Ainsi, d'après ces études sur les évolutions macroscopiques (gonflement et dureté) dans les échantillons de vitrocéramique, il apparaît que **ces derniers se comportent de la même**

**façon que le verre et qu'il n'y a pas ou peu de contribution de la présence de la phase cristalline apatite.**

#### 2.4.3. Etude de l'amorphisation de la phase cristalline apatite par DRX

L'amorphisation des cristaux d'apatite contenus dans les échantillons de vitrocéramique VC2 et VC3 a été suivie par DRX et les diffractogrammes enregistrés sont présentés dans les Figures 28a et 28b. De la même façon que pour l'étude des modifications macroscopiques sous irradiation, la structure des cristaux d'apatite évolue de façon identique dans les deux vitrocéramiques, et ce quels que soient l'ion incident et l'énergie utilisée (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV). En effet, pour tous les échantillons, **les diagrammes de rayons X montre une amorphisation de la phase cristalline apatite après irradiation.**



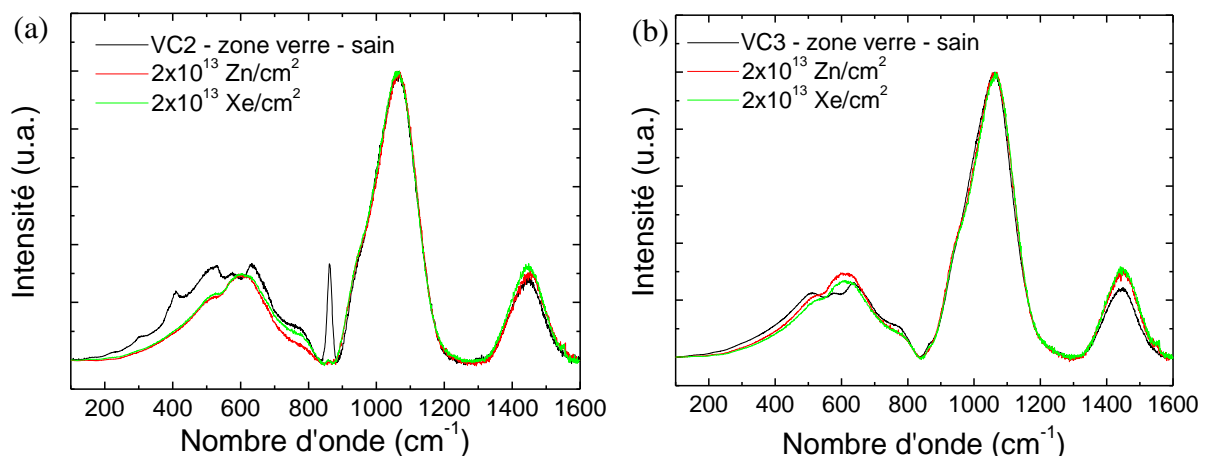
**Figure 28.** Diagrammes de rayons X des échantillons de vitrocéramiques soumis à des irradiations à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV). (a) VC2, (b) VC3.

#### 2.4.4. Etude structurale par spectroscopie Raman

L'évolution structurale induite par les irradiations a également été suivie par spectroscopie Raman. Pour ce faire, les deux phases présentes dans les vitrocéramiques (phase vitreuse et phase cristalline) ont été sondées séparément pour les différents échantillons. Les Figures 29a et 29b présentent les spectres Raman obtenus pour les phases vitreuses des différents échantillons VC2 (Figure 29a) et VC3 (Figure 29b), sains et irradiés aux ions Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV.

Pour la vitrocéramique VC2 constituée de petits cristaux (Figure 29a), nous n'avons pas réussi à sonder uniquement la phase vitreuse, c'est-à-dire que le spectre de la phase vitreuse est en partie « pollué » par le spectre des cristaux d'apatite présents dans les échantillons. Néanmoins et malgré cette contribution, il apparaît que la phase vitreuse des échantillons VC2 irradiés subit les mêmes modifications que celles observées dans le verre pur irradié avec les mêmes ions (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) à la même fluence ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) (Figure 18). De la même façon que pour le verre de référence, le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion

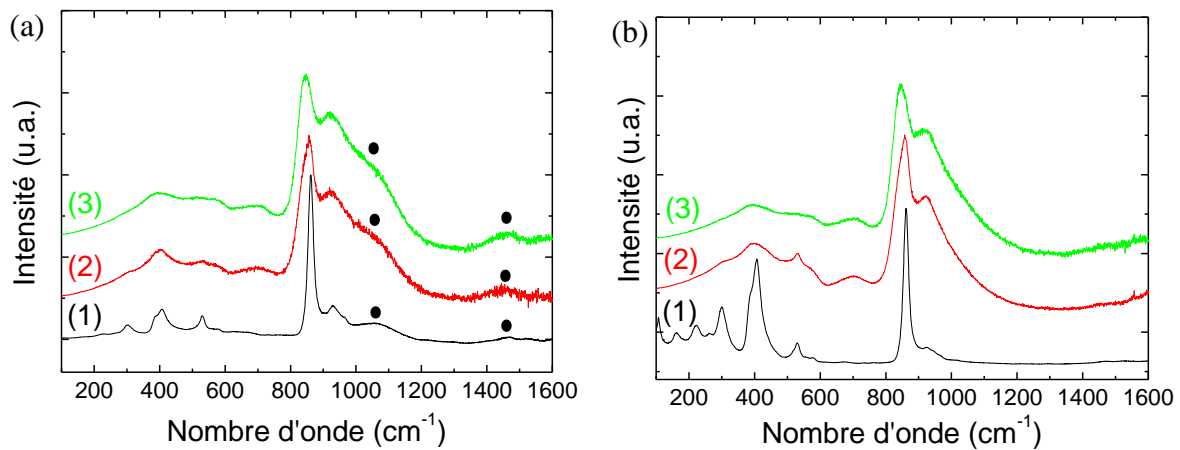
incident ne semble pas avoir d'effet sur les modifications structurales (Figure 18). Pour la phase vitreuse des échantillons VC3 irradiés, là aussi, des évolutions identiques à celles observées dans le verre de référence sont mises en évidence, et ce quel que soit le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident. **Les deux vitrocéramiques subissent donc les mêmes modifications structurales au niveau de la phase vitreuse**, à savoir la transformation d'une fraction des unités  $BO_4$  en unités  $BO_3$ , le déplacement vers les hautes fréquences des bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O-Si, un déplacement de la bande associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités  $Q^3$  vers les hautes fréquences et un déplacement de la bande associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités  $Q^2$  vers les basses fréquences. De plus, une déconvolution réalisée sur la bande large associée aux vibrations symétriques d'élongation des entités  $SiO_4$   $Q^n$  met également en évidence un déplacement de l'équilibre  $Q^2 + Q^4 \leftrightarrow 2Q^3$  après irradiation. **Il semble donc y avoir un très bon accord entre l'étude du verre de référence et l'étude de la phase vitreuse dans les vitrocéramiques, car les modifications observées sont identiques dans tous les cas<sup>3</sup>**. Les deux vitrocéramiques semblent donc, là encore, se comporter de façon similaire.



**Figure 29.** Evolution des spectres Raman des échantillons de vitrocéramique VC2 (a) et VC3 (b) (zone vitreuse) irradiés à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, en fonction de l'ion incident et de son énergie (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV).

En ce qui concerne l'étude structurale des cristaux d'apatite dans les vitrocéramiques irradiées, les spectres Raman présentés dans les Figures 30a et 30b confirment les résultats obtenus par DRX (Figures 28a et 28b), à savoir une **amorphisation de la phase apatite sous irradiation**. De la même façon que pour l'étude de la phase vitreuse, les spectres Raman de la phase apatite dans les échantillons VC2 – pour lesquels les cristaux d'apatite sont les plus petits – sont « pollués » par le signal du verre. Néanmoins, des modifications engendrées par les irradiations sont clairement mises en évidence, avec un déplacement de la position des bandes et un élargissement de leur largeur à mi-hauteur (Figure 30a).

<sup>3</sup> Notons que la composition du verre de référence est identique (elle a été choisie dans ce but) au verre résiduel de la vitrocéramique VC2.



**Figure 30.** Evolution des spectres Raman des vitrocéramiques VC2 (a) et VC3 (b) (zone apatite) irradiées à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, en fonction de l'ion incident. (1) VC2/VC3 non irradiées, (2) Zn 663 MeV, (3) Xe 995 MeV. Les ronds noirs correspondent au signal du verre, qui est détecté pour VC2.

Les mêmes évolutions sont observées pour les échantillons de vitrocéramiques VC3 irradiés dans les mêmes conditions (Figure 30b). Les deux vitrocéramiques se comportent donc, là encore, de façon identique entre elles, et également de façon identique à la céramique apatite pure étudiée et présentée précédemment (Figure 22b). Notons que les modifications observées sont particulièrement visibles pour la bande principale associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^0$  (Tableau 7).

	VC2-zone apatite			VC3-zone apatite		
	saine	Zn 663 MeV	Xe 995 MeV	saine	Zn 663 MeV	Xe 995 MeV
Position (cm <sup>-1</sup> )	862	844	842	862	843	842
FWHM (cm <sup>-1</sup> )	17,5	42	43	16,9	42	43

**Tableau 7.** Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande principale associée aux vibrations des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^0$  dans les cristaux d'apatite des vitrocéramiques VC2 et VC3 non irradiées et irradiées à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, pour deux ions incidents différents (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV).

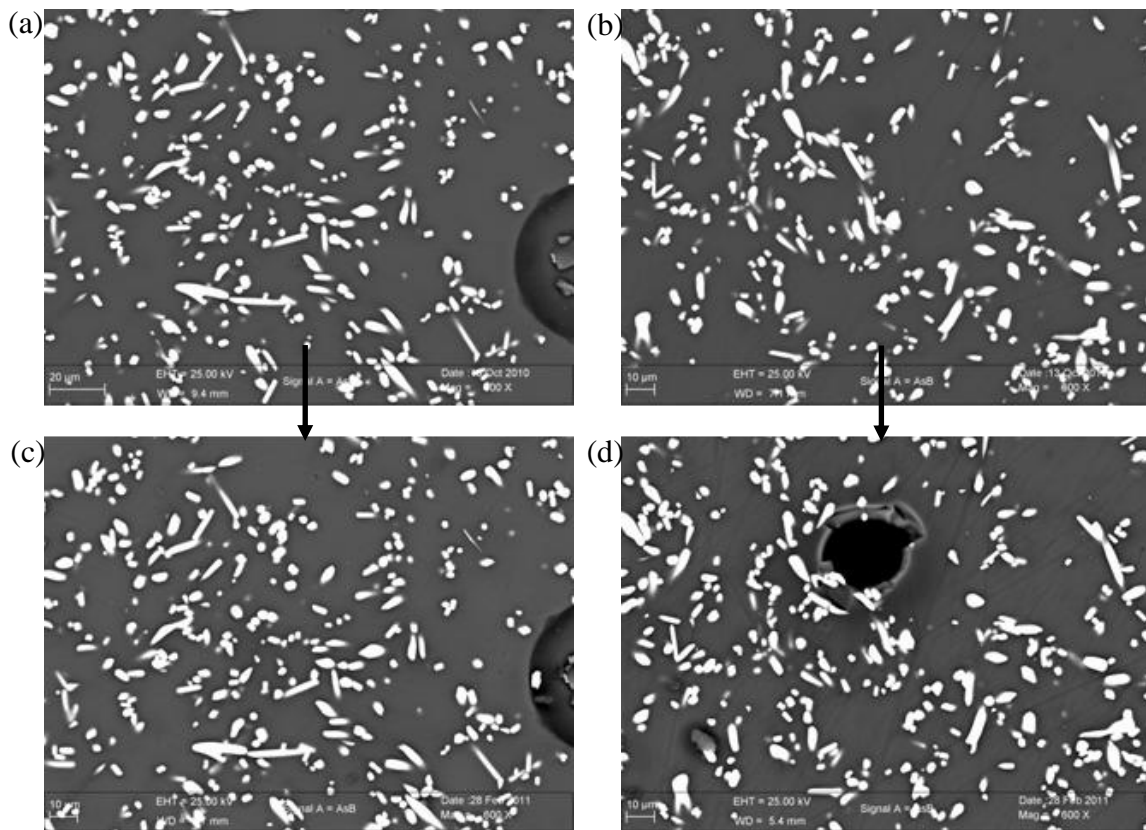
#### 2.4.5. Etude microstructurale par MEB

Afin de savoir si des microfissurations sont apparues après irradiation, nous avons réalisé de la microscopie électronique à balayage sur les différents échantillons de vitrocéramiques. La Figure 31 présente les clichés MEB obtenus avant et après irradiation, pour les échantillons de la vitrocéramique VC2 irradiés aux ions Zn à 663 MeV et Xe à 995 MeV. Notons que ces clichés ont été pris à la surface des échantillons et non sur la tranche.

Pour les deux types d'irradiation, les clichés avant et après irradiation sont vraiment similaires. La seule différence (visible à l'œil nu) concerne l'apparition d'un trou d'environ 20  $\mu\text{m}$  de diamètre sur l'échantillon de vitrocéramique VC2 irradié aux ions Xe à 995 MeV, et qui n'était pas présent avant irradiation. La présence de ce trou peut s'expliquer par le

fluage de la phase vitreuse sous irradiation. En effet, la vitrocéramique VC2 a été synthétisée par frittage-cristallisation à partir d'une poudre de verre (voir chapitre 2) et des pores se sont formés pendant le traitement thermique de nucléation et de croissance, qui proviennent de l'air emprisonné entre les grains de verre de la poudre initiale (un pore de ce type est d'ailleurs visible sur la partie droite des Figures 31a et 31c). Si le verre flue, comme cela semble être le cas pour nos irradiations de haute énergie, la mobilité des pores va être favorisée au sein du matériau. Par conséquent, certains pores qui se situaient en dessous de la surface avant irradiation peuvent migrer du cœur de l'échantillon vers la surface de l'échantillon, ce qui peut expliquer l'apparition de nouveaux trous à la surface des échantillons après irradiation.

Cette modification notable ne semble donc être qu'un artefact de notre expérience, lié à la méthode de synthèse de la vitrocéramique. En ne tenant pas compte de l'apparition de ce trou (Figure 31d), il apparaît que les Figures 31a et 31c et les Figures 31b et 31d sont identiques, et qu'**aucune microfissuration n'est observée**.

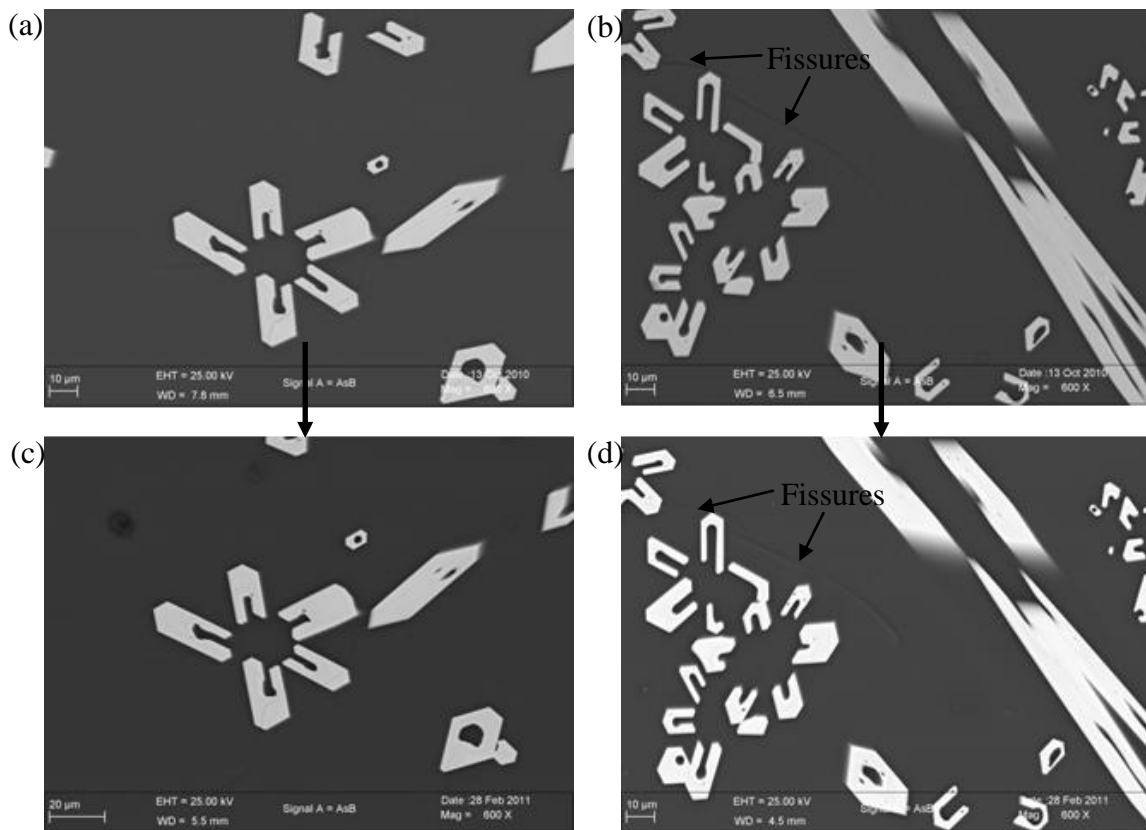


**Figure 31.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la vitrocéramique VC2 irradiée à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. (a) avant irradiation aux ions Zn à 663 MeV, (b) avant irradiation aux ions Xe à 995 MeV, (c) après irradiation aux ions Zn à 663 MeV, (d) après irradiation aux ions Xe à 995 MeV.

Concernant la comparaison des images obtenues avant et après irradiation pour les échantillons de vitrocéramique VC3 irradiés avec les deux ions et énergies (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), aucune différence notable n'est observée (Figure 32). Pour les deux types d'irradiation, **les clichés avant et après irradiation sont quasiment identiques, et aucune**

**fissure n'est apparue sous irradiation.** Cependant, il est intéressant de noter que deux fissures sont observées sur la Figure 32d, mais celles-ci existaient déjà avant irradiation (Figure 32b). Elles n'ont donc pas été induites par l'irradiation.

Ainsi, la comparaison de la surface des échantillons des deux vitrocéramiques avant et après irradiation par microscopie électronique à balayage ne permet pas de mettre en évidence un impact de la microstructure (taille et distribution des cristaux d'apatite) sur la résistance à l'irradiation des vitrocéramiques car aucune fissuration n'est apparue sous irradiation, dans aucun des échantillons étudiés. En considérant les travaux de Weber *et al.* [56] qui ont mis en évidence l'apparition de microfissures dans des vitrocéramiques dopées avec du  $^{244}\text{Cm}$  (voir chapitre 1 de la partie B), le résultat obtenu ici peut paraître surprenant. En effet, les cristaux d'apatite présents au voisinage de la surface étant totalement amorphes dans nos vitrocéramiques VC2 et VC3, on aurait pu s'attendre à un gonflement dû au changement de densité lors de la transformation cristal  $\rightarrow$  amorphe, et cela aurait logiquement dû générer des fissures dans nos échantillons, conformément aux résultats de Weber *et al.* [56].

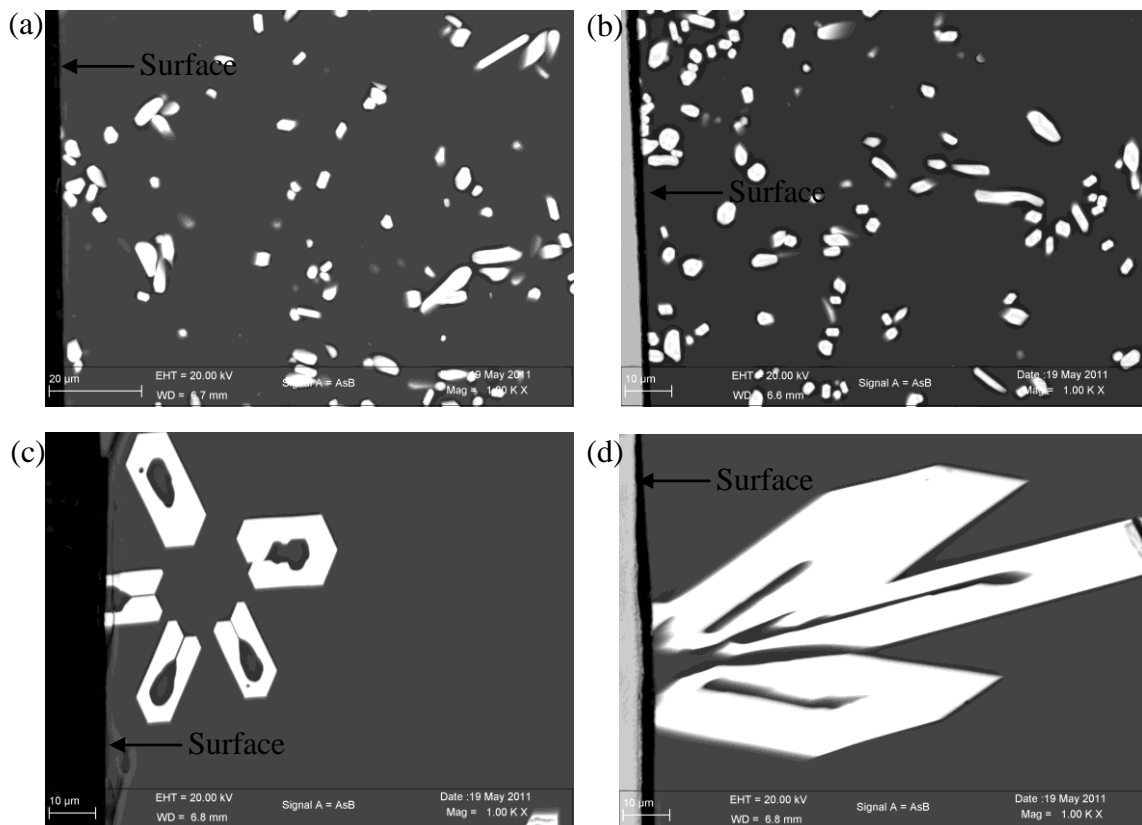


**Figure 32.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la vitrocéramique VC3 irradiée à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. (a) avant irradiation aux ions Zn à 663 MeV, (b) avant irradiation aux ions Xe à 995 MeV, (c) après irradiation aux ions Zn à 663 MeV, (d) après irradiation aux ions Xe à 995 MeV.

Cette absence de fissures induites sous irradiation pour nos vitrocéramiques pourrait s'expliquer par une relaxation des contraintes (induites au cours de l'amorphisation des cristaux dans la matrice environnante) accrue au niveau de la surface des échantillons. Dans ce cas, le gonflement des cristaux pourrait se faire en direction de la surface libre, sans

impacter le verre environnant. Cependant, si cette hypothèse était vraie, il serait possible d'observer des fissures en s'écartant de la surface mais en restant toujours dans la zone irradiée.

La Figure 33 présente des clichés MEB des quatre échantillons de vitrocéramique irradiés et observés sur la tranche. L'ensemble de la profondeur de la zone irradiée (entre 45 et 75  $\mu\text{m}$  selon l'échantillon, l'ion et l'énergie) est donc visible sur ces clichés. Il apparaît que dans l'ensemble de la zone irradiée, aucune fissure n'est induite sous irradiation, pour aucun des échantillons. La présence d'une surface libre permettant d'accommoder les contraintes ne constitue donc pas une explication suffisante pour justifier l'absence de fissures causées par les irradiations. **La raison principale pouvant expliquer l'absence de fissures pourrait donc être le fluage au cours de l'irradiation du verre résiduel entourant les cristaux, qui doit permettre la relaxation des contraintes apparaissant au cours de l'amorphisation et du gonflement des cristaux d'apatite.**



**Figure 33.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de vitrocéramique VC2 et VC3 irradiés à  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les observations ont été réalisées sur la tranche des échantillons de telle sorte que l'ensemble de la profondeur irradiée est visible sur ces clichés (à la gauche des images se situe la surface des échantillons à partir de laquelle les ions ont été implantés). (a) VC2 irradiée aux ions Zn à 663 MeV, (b) VC2 irradiée aux ions Xe à 995 MeV, (c) VC3 irradiée aux ions Zn à 663 MeV, (d) VC3 irradiée aux ions Xe à 995 MeV.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (chapitre 2 de la partie B), ces phénomènes de fluage du verre et de relaxation des contraintes requièrent une certaine fluence d'incubation qui dépend du pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident. Ryazanov *et al.* [50] ont ainsi montré que plus le pouvoir d'arrêt électronique est faible, plus la fluence

d'incubation est élevée et le risque de relaxation des contraintes est faible. Dans notre étude, le fluage du verre – et la relaxation des contraintes en découlant – semblent se produire pour les deux types d'irradiation (Zn 663 MeV et Xe 995 MeV). Ceci indique que le pouvoir d'arrêt électronique de nos deux ions incidents (respectivement situé autour de 6,5 et 17,5 keV/nm pour Zn 663 MeV et Xe 995 MeV) est trop élevé, et que la fluence à laquelle nous avons réalisé nos irradiations ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) est supérieure à la fluence d'incubation. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser une nouvelle expérience d'irradiation avec un ion incident et une énergie générant un pouvoir d'arrêt électronique plus faible que l'ion Zn à 663 MeV, de façon à ce que la fluence choisie ( $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) soit inférieure à la fluence d'incubation et qu'aucun fluage ni aucune relaxation des contraintes n'aient lieu. Le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident devra donc être le plus faible possible ( $S_e < 6,5$  keV/nm), mais suffisamment important pour se situer au dessus du seuil d'amorphisation de l'apatite. Comme nous l'avons vu précédemment (§ 2.3.4.2), ce seuil est situé entre 0,8 et 5 keV/nm, ce qui nous donne d'ores et déjà un bon repère pour le dimensionnement d'une future expérience d'irradiation, à savoir, choisir un ion et une énergie qui nous permette d'avoir  $0,8 < S_e < 6,5$  keV/nm. Dans le cas d'une telle expérience, il serait alors possible de savoir si aucune fissure n'est effectivement induite sous irradiation, ou si cela n'est dû qu'à un artefact des expériences d'irradiations présentées dans ce travail<sup>4</sup>.

L'étude présentée ici révèle donc principalement **les limites des irradiations externes utilisées dans le but de simuler les dégâts causés par l'auto-irradiation  $\alpha$  dans des matériaux polyphasés comme les vitrocéramiques**. En effet, dans ce type de matériaux, les irradiations externes (électrons, ions lourds de faible et haute énergie) endommagent toujours de façon homogène l'ensemble de l'échantillon au voisinage de la surface, sans tenir compte de la répartition hétérogène des éléments radioactifs au sein des différentes phases. Toutes les phases du matériau sont donc soumises artificiellement à une même dose d'irradiation, qui se trouve être, de plus, très importante dans un temps très court. Ceci peut donc avoir pour conséquence un endommagement accéléré voire accentué, mais ceci peut également favoriser les phénomènes de recuit et de fluage qui n'interviendraient certainement pas autant dans la réalité. C'est vraisemblablement ce à quoi nous avons été confronté avec le fluage du verre et la relaxation des contraintes induites par l'amorphisation des cristaux d'apatite. Il faut donc être prudent dans l'interprétation de résultats concernant la résistance à l'irradiation externe de vitrocéramiques. Ainsi, ce travail révèle l'intérêt de réaliser des études en actif sur ce type de matériaux, par dopage avec des actinides à vie courte.

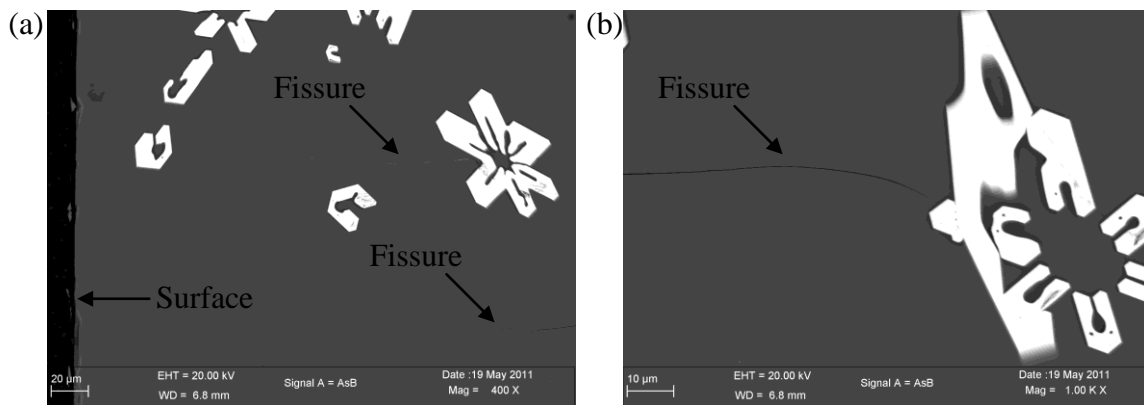
Néanmoins, un autre point très important a été observé durant cette étude. En effet, **même si aucune fissure n'a été induite par nos expériences d'irradiation, une différence importante a néanmoins été observée entre nos deux vitrocéramiques VC2 et VC3**, possédant deux tailles de cristaux différentes. Comme nous l'avons vu dans la Figure 32b, des

---

<sup>4</sup> Une autre expérience possible serait de diminuer la fluence d'irradiation. En effet, étant donné que pour la fluence de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, les évolutions macroscopiques et structurales de la phase apatite ont déjà atteint la saturation, il est possible qu'une fluence d'irradiation plus faible ( $8 \times 10^{12}$  ou  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> par exemple) permette d'amorphiser la phase apatite sans provoquer le fluage du verre.



fissures sont apparues dans la vitrocéramique VC3 lors de sa synthèse, à savoir avant irradiation. Des observations de la tranche de l'échantillon de cette vitrocéramique VC3 irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 995 MeV sont également présentées dans les Figures 34a et 34b. Il apparaît ainsi que **des fissures sont présentes dans le cœur de l'échantillon, au-delà de la zone irradiée, et ont clairement pour origine les cristaux d'apatite** (Figure 34b). Ces fissures sont vraisemblablement dues à une différence de coefficient de dilatation entre la matrice vitreuse et les cristaux d'apatite<sup>5</sup> [57,58]. Par ailleurs, il est important de noter qu'elles ne sont observées que dans la vitrocéramique VC3 (aucune fissure n'a été observée dans la vitrocéramique VC2).



**Figure 34.** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de la vitrocéramique VC3 irradiée à  $2 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup> (995 MeV). (a) Grandissement x400. (b) Grandissement x1000. Les observations ont été réalisées sur la tranche des échantillons. Des fissures sont observées dans la zone qui n'a pas été irradiée.

Par conséquent, il semble que **la taille des cristaux d'apatite ait un impact sur la formation de fissures au sein de la matrice vitreuse, et ce indépendamment des irradiations**. Ce résultat, conforme à l'expression des contraintes mécaniques locales proposée par Selsing et Swain [57,58] (voir chapitre 1 de la partie B), met donc en évidence le fait que si des cristaux de taille conséquente (supérieure à la dizaine de micromètre) sont formés lors du refroidissement de la fonte verrière après coulée dans le conteneur industriel, des fissures peuvent apparaître, ce qui risque de nuire à l'intégrité de la matrice en conduisant à une augmentation de sa surface spécifique réactive avec l'eau. En revanche, ce phénomène de fissuration n'est pas observé dans la vitrocéramique VC2, car dans ce cas, la taille des cristaux (autour de 5 μm) n'est pas suffisamment importante pour générer des contraintes qui

<sup>5</sup> D'après l'expression proposée par Swain et Selsing [57,58] sur la relation entre les contraintes radiale ou tangentielle et la différence de coefficient de dilatation entre la matrice vitreuse et la particule cristalline (voir chapitre 1 de la partie B), des fissures se propageraient dans la matrice vitreuse si le coefficient de dilatation de cette dernière est supérieur à celui de la particule cristalline (les cristaux d'apatite dans notre cas). Etant donné que nous observons des fissures dans la matrice qui proviennent des cristaux d'apatite, il semble que nous vérifiions cette condition. Cependant, il est important de noter que d'après des résultats reportés dans la littérature, les coefficients de dilatation d'un verre nucléaire borosilicaté complexe et d'une apatite de composition La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> sont assez proches ( $\alpha_{\text{verre}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  d'après Rose et al. [59] et  $\alpha_{\text{apatite}} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  d'après Zhang et al. [60]). Il n'est donc pas évident que  $\alpha_{\text{verre}} - \alpha_{\text{apatite}} > 0$ . Pour savoir si cette condition est effectivement vérifiée dans notre cas, ce qui expliquerait l'apparition des fissures dans la vitrocéramique VC3, il faudrait déterminer le coefficient de dilatation de notre phase vitreuse (verre résiduel entre les cristaux d'apatite) et celui de notre phase cristalline (apatite de composition Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>).

vont favoriser la propagation des fissures [57,58]. Ainsi, indépendamment de possibles dégâts d'irradiations causés par l'incorporation d'actinides au sein de la phase apatite et de son gonflement, il semble que **le contrôle de la taille des cristaux puisse permettre d'éviter des phénomènes de fissuration du matériau.**

### 3. Conclusions du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur la résistance à l'irradiation d'un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$ , d'une céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et de deux vitrocéramiques constituées de cristaux d'apatite de tailles différentes (respectivement 5 et 40  $\mu\text{m}$  en moyenne).

En ce qui concerne les phases pures de référence (verre et céramique apatite), deux types d'irradiation ont été réalisées :

- **Des irradiations aux ions lourds de faible énergie** (Au 1,9-6,75 MeV), où les interactions nucléaires sont prédominantes et garantissent une bonne simulation de l'auto-irradiation  $\alpha$  des actinides. Ces irradiations génèrent cependant des faibles profondeurs d'endommagement (1-2  $\mu\text{m}$ ).
- **Des irradiations aux ions lourds de haute énergie** (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), où les interactions sont essentiellement électroniques via la création de « traces amorphes » sous excitations électroniques intenses. Pour cette raison, ces irradiations ne sont généralement pas utilisées pour simuler les conséquences des désintégrations  $\alpha$  des actinides mais elles ont l'avantage d'endommager des profondeurs importantes dans les matériaux (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ).

A travers l'étude et la comparaison des modifications macroscopiques et structurales induites par ces deux types d'irradiation, nous avons montré que **même si les interactions sont clairement différentes dans les deux cas, l'état final des matériaux est quant à lui assez similaire.** Pour les deux types d'irradiation, les études macroscopiques ont montré que **le verre gonfle (entre 0,2 et 1 %) et que sa dureté Vickers diminue d'environ 33 %.** De plus, les études structurales menées par spectroscopie Raman révèlent **la transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  après irradiation, rendant ainsi disponible une fraction des ions  $\text{Na}^+$  jouant initialement le rôle de compensateur de charge de ces unités  $\text{BO}_4$ .** Ces ions  $\text{Na}^+$  rendus disponibles vont pouvoir jouer un rôle de modificateur de réseau et se retrouver à proximité des entités  $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$ , ce qui va modifier l'environnement de ces dernières. Pour la céramique, les études de gonflement et de dureté réalisées après les irradiations de faible et haute énergies ont montré que **la phase apatite gonfle sous irradiation (entre 5 et 8 %) et voit sa dureté Vickers baisser d'environ 37 %.** Le gonflement observé est associé à **l'amorphisation de la phase** qui est clairement mise en évidence par DRX, et ce quel que soit le type d'irradiation. La spectroscopie Raman a permis d'apporter des informations supplémentaires, notamment que **le désordre structural créé par les deux types d'irradiation semble être similaire,** car le déplacement de la position des

bandes Raman et leur élargissement sont très proches dans les deux cas. De plus, cette technique spectroscopique nous a permis de déterminer **le seuil en pouvoir d'arrêt électronique pour l'amorphisation de la phase apatite, qui se situe autour de 5 keV/nm.**

**En ce qui concerne l'étude des vitrocéramiques, les modifications macroscopiques et structurales observées sont en très bon accord avec les résultats obtenus pour les phases de référence (verre et céramique apatite).** Cependant, l'existence d'un éventuel impact de la microstructure sur la résistance à l'irradiation n'a pas pu être mise en évidence au cours de notre étude. En effet, quelle que soit la vitrocéramique étudiée, **aucune fissuration n'apparaît après irradiation, contrairement à ce qui était attendu** d'après les travaux de Weber [56]. Ceci pourrait provenir du **fluage du verre entourant les cristaux d'apatite**, qui se produirait lorsque le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident est trop important. Ce fluage aurait alors pour conséquence une relaxation des contraintes dans le matériau (et donc des contraintes induites dans le verre résiduel par le gonflement des cristaux) et c'est cette relaxation des contraintes qui altérerait probablement la tendance à la fissuration sous irradiation de nos vitrocéramiques. Ce résultat révèle donc le fait que **les irradiations externes ne paraissent pas très adaptées pour étudier des matériaux polyphasés** comme les nôtres avec une phase susceptible de fluer sous irradiation, car dans ce cas, toutes les phases sont endommagées de la même façon (et avec des débits de dose très importants) et cela ne représente pas de façon satisfaisante ce qui peut se produire dans la réalité.

En revanche et indépendamment des expériences d'irradiation, nous avons pu mettre en évidence un **effet important de la taille des cristaux sur la tendance à la fissuration des vitrocéramiques lors de l'élaboration.** Pour la vitrocéramique constituée de gros cristaux (40  $\mu\text{m}$  en moyenne), des microfissures apparaissent d'ores et déjà pendant la synthèse des échantillons, tandis que pour la vitrocéramique constituée de petits cristaux (5  $\mu\text{m}$  en moyenne), aucune fissure n'est observée. Cette information est très importante pour l'application nucléaire, car cela révèle que, même sans tenir compte des dégâts qui seront générés par l'auto-irradiation  $\alpha$  des actinides, **la présence de cristaux de taille conséquente au sein d'une matrice vitreuse peut être néfaste pour le comportement à long terme du matériau.** En effet, les fissures générées lors de la synthèse du matériau de confinement vont augmenter la surface spécifique réactive avec l'eau et risquent de conduire à un accroissement de la cinétique globale d'altération. En considérant la différence de comportement des deux vitrocéramiques étudiées, il apparaît que la présence de gros cristaux (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) est donc à proscrire, tandis que la présence de petits cristaux ( $< 5 \mu\text{m}$ ) pourrait être envisageable. Cependant, la question du risque de fissuration sous irradiation au cours de l'entreposage et du stockage subsiste et les études menées sur la résistance à l'irradiation de ces matériaux doivent être poursuivies. Etant donné que les irradiations externes ne sont visiblement pas adaptées à ce type d'étude, des nouvelles expériences sur des vitrocéramiques dopées avec des éléments radioactifs (actinides dans notre cas) à vie courte devront probablement être envisagées par la suite.

## 4. Références bibliographiques

- [1] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. -M. Delaye, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. Marshall Stoneham, M. C. Weinberg, J. Mater. Res. 12 (1997) 1946.
- [2] J. De Bonfils, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2007) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit\\_these\\_Julien\\_de\\_Bonfils.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/72/41/PDF/Manuscrit_these_Julien_de_Bonfils.pdf).
- [3] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Mastumoto, S. Muraoka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 257 (1992) 199.
- [4] S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, J.-M. Bart, J. Nucl. Mater. 354 (2006) 1.
- [5] S. Peugeot, J.-L. Loubet, S. Pavan, S. Henry, C. Peaucelle, V. Picot, X. Deschanel, P. Nivet, proceeding du congrès Matériaux 2006 (CD-ROM), 13-17 Novembre 2006, Dijon, France.
- [6] H. Matzke, E. Vernaz, J. Nucl. Mater. 201 (1993) 295.
- [7] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323.
- [8] F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 53.
- [9] P. McMillan, Am. Mineral. 69 (1984) 622.
- [10] B. O. Mysen, J. D. Frantz, Contrib. Mineral. Petrol. 117 (1994) 1.
- [11] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, Phys. Chem. Glasses 31 (1990) 30.
- [12] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids 20 (1976) 193.
- [13] T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White; J. Chem. Phys. 75 (1981) 3226.
- [14] T. Furukawa, W. B. White, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2689.
- [15] T. Furukawa, W. B. White, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 443.
- [16] N. Zotov, J. Non-Cryst. Solids. 287 (2001) 231.
- [17] F. L. Galeener, Phys. Rev. B 19 (1979) 4292.
- [18] J. de Bonfils, S. Peugeot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, B. Champagnon, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 388.
- [19] S. Peugeot, J.-M. Delaye, G. Bureau. T. Fares, Note Technique DTCD/SECM/2008/10.
- [20] G. Bureau, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2008).
- [21] D. R. Neuville, Chem. Geol. 229 (2006) 28.
- [22] D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A.-M. Flank, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 207.
- [23] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, G. Calas, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 268.
- [24] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, J. Non-Cryst. Solids 325 (2003) 22.
- [25] W. J. Weber, Radiat. Eff. 77 (1983) 295.
- [26] W. J. Weber, R. B. Gregor, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 46 (1990) 160.
- [27] W. J. Weber, L. M. Wang, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 91 (1994) 63.
- [28] M. Toumi, L. Smiri-Dogguy, A. Bulou, Ann. Chim. Sci. Mat. 27 (2002) 17.
- [29] E. Rodriguez-Reyna, A. F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador, J. Solid State Chem. 179 (2006) 522.
- [30] L. Nasdala, R. T. Pidgeon, D. Wolf, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 1091.
- [31] L. Nasdala, R. T. Pidgeon, D. Wolf, G. Irmer, Mineral. Petrol. 62 (1998) 1.
- [32] M. Zhang, E. K. H. Salje, I. Farnan, A. Graeme-Barber, P. Daniel, R. C. Ewing, A. M. Clark, H. Leroux, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) 1915.
- [33] C. S. Palenik, L. Nasdala, R. C. Ewing, Am. Mineral. 88 (2003) 770.
- [34] L. Nasdala, J. M. Hanchar, A. Kronz, M. J. Whitehouse, Chem. Geol. 220 (2005) 83.
- [35] K. Horie, H. Hidaka, F. Gauthier-Lafaye, Phys. Chem. Earth 31 (2006) 587.
- [36] V. Picot, X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A.M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, J. Nucl. Mater. 381 (2008) 290.
- [37] C. Mendoza, Thèse de Doctorat de l'Université Lyon I (2010) [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit\\_online.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/61/78/PDF/Manuscrit_online.pdf).

- [38] A. Benyagoub, S. Loffler, M. Rammensee, S. Klaumunzer, G. Saemannschenko, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 65 (1992) 228.
- [39] A. Benyagoub, S. Klaumunzer, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 146 (1998) 449.
- [40] A. Hedler, S. Klaumunzer, W. Wesch, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 242 (2006) 85.
- [41] S. Klaumunzer, Nucl. Tracks Radiat. Measurements 19 (1991) 91.
- [42] S. Klaumunzer, C. L. Li, S. Loffler, M. Rammensee, G. Schumacher, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 39 (1998) 665.
- [43] E. Snoeks, A. Polman, C. A. Volkert, Appl. Phys. Letters 65 (1994) 2487.
- [44] A. Benyagoub, S. Klaumunzer, Radiat. Eff. and Def. Solids 126 (1993) 105.
- [45] A. Benyagoub, S. Loffler, L. Thomé, J. C. Dran, F. Garrido, A. Dunlop, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 64 (1992) 684.
- [46] F. Garrido, A. Benyagoub, A. Chamberod, J. C. Dran, A. Dunlop, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 115 (1996) 430.
- [47] A. Gutzmann, S. Klaumunzer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 127 (1997) 12.
- [48] S. Klaumunzer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 225 (2004) 136.
- [49] L. Thomé, F. Garrido, J. C. Dran, A. Benyagoub, S. Klaumunzer, A. Dunlop, Phys. Rev. Letters 68 (1992) 808.
- [50] A. I. Ryazanov, H. Trinkaus, A. E. Volkov, Phys. Rev. Letters 84 (2000) 919.
- [51] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 53.
- [52] W.-A. Buckerman, W. Müller-Warmuth, J. Non-Cryst. Solids 65 Glasstech. Ber. 65 (1992) 18.
- [53] A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, I. H. Smith, J. Non-Cryst. Solids 293 (2001) 87.
- [54] J. F. Stebbins, P. F. McMillan, D. B. Dingwell, Reviews in Mineralogy 32, Mineralogical Society of America (1995) 286.
- [55] N. Nasdala, R. Grötzchel, S. Probst, B. Bleinsteiner, Can. Mineral. 48 (2010) 351.
- [56] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. J. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, J. Mater. Res. 13 (1998) 1434.
- [57] M. V. Swain, J. Non-Cryst. Solids 38-39 (1980) 451.
- [58] J. Selsing, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 419.
- [59] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2989.
- [60] A. L. Shaula, V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, F. M. B. Marques, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2583.

## **Conclusion générale**



# Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'un vaste programme de formulation et d'optimisation d'une nouvelle matrice vitreuse aluminoborosilicatée à Haut Taux de Charge (HTC), dont la possibilité d'utilisation est envisagée pour incorporer durablement plus de produits de fission et d'actinides (PFA) et ainsi réduire le nombre de colis de verre produits.

L'augmentation de la concentration en PFA dans les verres, et en particulier de la teneur en oxyde de molybdène et en oxyde de terres rares (qui sont des produits de fission abondants et de solubilité limitée au sein de la structure des verres silicatés), peut induire, au cours de l'élaboration des verres (fusion + refroidissement du liquide surfondu au sein des conteneurs industriels), des phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation de phases riches en molybdène ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ) et également de phases riches en terres rares (TR) comme les apatites silicatées ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). Dans le cas où ces phénomènes se produiraient, l'homogénéité du verre ne serait plus assurée et certaines propriétés de la matrice de confinement pourraient être modifiées (comme sa durabilité chimique ou encore sa résistance à l'auto-irradiation dans le cas où les radionucléides  $\alpha$  et  $\beta$  seraient incorporés dans ces phases cristallines). Pour cette raison, il est impératif d'étudier et de comprendre les mécanismes de séparation de phase et/ou de cristallisation qui sont susceptibles de se produire au cours du refroidissement de la fonte, afin de les éviter ou tout du moins de les maîtriser parfaitement. De plus, il est également important d'étudier si la présence de cristaux au sein du verre serait réellement dommageable pour le comportement à long terme de la matrice de confinement. Ainsi, cette thèse a été organisée suivant deux grands axes d'étude :

- Le premier axe de la thèse s'est inscrit dans la continuité de thèses précédemment réalisées en collaboration entre le LCMCP de Chimie-Paristech et le LDMC du CEA de Marcoule et dont l'un des objectifs principaux était d'optimiser la composition d'un verre aluminoborosilicaté HTC, pour qu'il soit le plus homogène possible (sans phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation), tout en incorporant un maximum de PFA. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donc intéressés aux relations pouvant exister entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés dérivés de la composition d'un verre HTC à 22,5 % massiques en PFA actuellement en cours d'optimisation au CEA. En particulier, **le système a été complexifié par rapport aux thèses précédentes et l'effet de la présence simultanée de terres rares et de molybdène a été étudié dans un verre à sept oxydes**, appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, l'effet de la présence de platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  seul dans notre cas), éléments présents dans les déchets en quantité abondante et connus pour leur capacité



à jouer un rôle d'agent nucléant dans certains cas, a également été abordé dans ce travail.

- Dans le deuxième axe de la thèse, nous avons envisagé qu'un verre de type HTC puisse être partiellement cristallisé en apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (le molybdène n'a pas été pris en compte dans ce deuxième axe). **Les enjeux de cette étude étaient d'apporter des premiers éléments de réponse sur la possibilité ou non d'accepter la présence de cristaux d'apatite au sein de la matrice vitreuse, en terme d'effet sur son comportement à long terme** (comportement sous auto-irradiation  $\alpha$  dans notre cas). Pour cela, nous avons étudié les modifications macroscopiques et structurales induites par des irradiations externes aux ions lourds, visant à simuler les effets des désintégrations  $\alpha$  des actinides, dans un verre partiellement cristallisé en apatite. Par ailleurs, **nous nous sommes également intéressés à l'impact de la microstructure (taille des cristaux d'apatite) sur le comportement sous irradiation de ce type de matériau.**

## **Effet de la présence simultanée de terres rares et de molybdène dans un verre simplifié de type HTC**

Dans le cadre du premier axe de la thèse, trois séries de verres ont été préparées. Les différents verres obtenus ont été caractérisés après fusion-trempe, refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ou encore après traitement thermique isotherme de nucléation et de croissance. L'évolution de la tendance à la cristallisation de ces verres a été étudiée en fonction des changements de composition opérés, à l'aide de différentes techniques (DRX à température ambiante et à haute température, MEB, MET ou encore microsonde électronique). Des investigations structurales ont également été menées grâce aux spectroscopies Raman, RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) et absorption optique ( $\text{Nd}^{3+}$ ), ce qui a permis d'obtenir une vision globale de l'organisation du réseau vitreux à l'échelle microscopique.

Avec la première série de verres où la cristallisation des molybdates et de l'apatite a été étudiée séparément<sup>1</sup> en fonction de la température, nous avons mis en évidence le fait que la powellite  $\text{CaMoO}_4$  cristallise de  $650^\circ\text{C}$  à  $950^\circ\text{C}$  de façon uniforme dans l'ensemble de la masse des échantillons (avec un maximum de cristallisation situé autour de  $700^\circ\text{C}$ ), et ce à partir de sphérules de phase séparée, riches en molybdène, présentes initialement dans le verre trempé et qui servent vraisemblablement de sites de nucléation hétérogène. A plus haute température ( $T > 950^\circ\text{C}$ ), la powellite n'est plus stable et le mécanisme prédominant est la séparation de phase. En ce qui concerne l'apatite, elle cristallise de façon très hétérogène entre  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ , uniquement à partir de la surface de l'échantillon. Puis, à plus haute température ( $T > 850^\circ\text{C}$ ) elle cristallise dans la masse de l'échantillon (avec un maximum de

---

<sup>1</sup> Dans cette série, les verres aluminoborosilicatés contenaient soit de l'oxyde de molybdène, soit de l'oxyde de néodyme. La présence simultanée de ces deux éléments n'a donc pas été étudiée avec cette série de verres.

cristallisation situé autour de 850°C). De plus, il est apparu que l'apatite s'ordonnait (avec un enrichissement du site 6h en néodyme, au détriment du site 4f) lorsque la température augmentait, se rapprochant ainsi de la distribution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  observée pour la céramique apatite préparée à haute température (1500°C).

Ces différentes observations réalisées sur des échantillons traités thermiquement en nucléation et croissance nous ont ainsi permis d'interpréter les différentes microstructures qui sont susceptibles d'apparaître au cours du refroidissement de la fonte. Par ailleurs, cette étude nous a également permis de montrer que **pour nos verres, les platinoïdes n'ont pas d'effet sur la cristallisation des molybdates** car les sphérules de phase séparée figées lors de la trempe servent préférentiellement de sites de nucléation hétérogène lors des traitements thermiques ultérieurs. En revanche, il est apparu que **les platinoïdes ont un effet très significatif sur la cristallisation de la phase apatite, qui se trouve fortement exacerbée en leur présence.**

Les deux autres séries de verres<sup>2</sup> ont permis d'étudier respectivement l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terres rares ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) sur la cristallisation des molybdates et l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène sur la cristallisation de l'apatite. Il a ainsi été montré que **l'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare inhibait la séparation de phase et la cristallisation des molybdates** et que le molybdène était par conséquent mieux solubilisé dans le verre en présence de terres rares. Ce résultat est très intéressant du point de vue de l'application nucléaire, car il démontre que, pour cette composition de verre contenant environ 3 % massiques en  $\text{MoO}_3$ , toute cristallisation de phases molybdates peut être évitée à partir de 8 % massiques en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , et particulièrement celle de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  qui est hydrosoluble et donc totalement proscrite en raison de sa capacité à incorporer du césium radioactif. **Cependant, pour des fortes concentrations en oxyde de terre rare, la cristallisation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est observée. Dans ce cas, la cristallisation des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  se produit entre les cristaux d'apatite, dans le verre résiduel appauvri en oxyde de terre rare.** La concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  dans la composition du verre ne doit donc pas être trop élevée, sous peine de faire réapparaître des molybdates. En outre, l'effet bénéfique des terres rares sur la solubilité du molybdène présente certaines limites. En effet, lorsque la concentration en  $\text{MoO}_3$  devient trop importante (supérieure ou égale à 5 % massiques), la séparation de phase et la cristallisation des molybdates ne sont plus inhibées par les terres rares et **les sphérules de phase séparée riches en molybdène et/ou les cristaux de molybdates formés servent alors de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de la phase apatite**, qui se trouve à son tour exacerbée. La frontière est donc mince entre un verre fortement concentré en déchets et parfaitement homogène et un verre totalement cristallisé. Par conséquent, les concentrations des deux éléments, terres rares et

---

<sup>2</sup> Dans ces deux séries, les verres aluminoborosilicatés contenaient simultanément du molybdène et des terres rares (avec  $\text{TR} = \text{Nd}$  ou  $\text{La}$ ) dans leur composition.

molybdène, doivent être parfaitement ajustées l'une par rapport à l'autre, afin d'être sûr de se trouver dans un domaine de composition qui ne cristallise pas.

Par ailleurs, une étude structurale multispectroscopique a également été réalisée sur les différents verres de ces deux séries. Il est ainsi apparu que l'augmentation de la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  dans la composition de verre induisait une dépolymérisation du réseau vitreux (création d'atomes d'oxygène non-pontants), une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  et un changement d'environnement des ions  $\text{Na}^+$  qui passent de compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à compensateurs de charge pour les polyèdres  $\text{TRO}_7$  ou  $\text{TRO}_8$ . L'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans la composition de verre induit quant à elle une repolymérisation du réseau vitreux, une augmentation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  et un changement d'environnement d'une partie des ions  $\text{Na}^+$ , qui passent, pour une minorité d'entre eux, de compensateurs de charge pour les unités  $\text{BO}_4$  à compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ , et pour une majorité d'entre eux, de modificateurs de réseau à compensateurs de charge pour les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$ . L'environnement de l'aluminium n'est pour sa part jamais perturbé par les changements de composition réalisés.

En ce qui concerne l'existence d'éventuels liens structuraux entre le molybdène et les terres rares au sein du réseau vitreux, les deux séries de verres ont permis de montrer que l'environnement du molybdène était modifié par l'ajout de terres rares et dépendait fortement de la concentration en  $\text{TR}_2\text{O}_3$  introduite dans le verre. La distribution de sites de la terre rare n'est quant à elle pas modifiée par l'ajout de molybdène au sein de la composition du verre. Ces différentes observations tendent à montrer qu'il n'existe pas de lien structural direct entre le molybdène et les terres rares au sein du réseau vitreux (pas de liaisons privilégiées de type Mo-O-TR). **L'amélioration de la solubilité du molybdène dans le verre serait donc principalement due à un effet dispersant de la terre rare sur les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  présentes dans la structure du verre.** Ceci peut s'expliquer par le fait que la terre rare et le molybdène sont tous deux situés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux, riches en atomes d'oxygène non-pontants et en cations alcalins et alcalino-terreux. Ainsi, en ajoutant de plus en plus d'oxyde de terre rare à la composition du verre, il est fort probable que les groupements d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont de plus en plus perturbés, jusqu'à leur totale dispersion. Notons cependant que **l'origine exacte de l'effet observé n'est pas encore parfaitement comprise** et que d'autres études structurales doivent être réalisées pour compléter ce travail.

## **Comportement sous irradiation d'un verre de type HTC partiellement cristallisé en apatite**

Pour le deuxième axe de la thèse, quatre échantillons ont été étudiés :

- Deux verres partiellement cristallisés en apatite avec des tailles de cristaux différentes (respectivement 5 et 40  $\mu\text{m}$  en moyenne) afin de s'intéresser à l'impact de la microstructure des cristaux sur la résistance à l'irradiation des matériaux ;

- Un verre aluminoborosilicaté et une céramique apatite qui ont été utilisés dans ce travail comme matériaux de référence.

La céramique apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et le verre appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$ , de composition proche de celle du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA, ont été irradiés avec des **ions lourds de faible énergie** (Au 1,9-6,75 MeV), de façon à simuler les interactions nucléaires des noyaux de recul issus des désintégrations  $\alpha$ . Ces irradiations nous ont permis d'étudier indépendamment les modifications macroscopiques et structurales de la matrice vitreuse et celle de la phase cristalline, dans des conditions qui simulent de façon satisfaisante les dommages pouvant réellement se produire dans le cadre du confinement des déchets nucléaires (effets des actinides en particulier). Cependant, avec ce type d'irradiation, la profondeur d'implantation des ions (environ 1-2  $\mu\text{m}$ ) n'est pas suffisante pour endommager des cristaux d'apatite entourés de verre résiduel. Les deux échantillons de verres partiellement cristallisés en apatite (avec des tailles de cristaux différentes) n'ont donc pas pu être étudiés avec ce type d'irradiation. En revanche, ils ont été irradiés avec des **ions lourds de haute énergie** (Xe 90 MeV, Zn 663 MeV et Xe 995 MeV), afin de tenter d'obtenir le même état final que celui obtenu pour les irradiations aux ions lourds de faible énergie, mais en endommageant une profondeur de matière nettement plus importante (entre 50 et 85  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon de verre non cristallisé et la phase céramique apatite ont également été irradiés dans ces conditions afin de servir de témoins pour comparer les deux types d'irradiation et d'en déduire la pertinence ou non de l'utilisation d'irradiations de haute énergie pour étudier le comportement sous irradiation d'échantillons de verres partiellement cristallisés.

Ainsi, à travers l'étude et la comparaison des modifications macroscopiques et structurales induites par ces deux types d'irradiation, nous avons montré que **même si les interactions sont clairement différentes dans les deux cas<sup>3</sup>, l'état final des matériaux est quant à lui assez similaire**. Pour les deux types d'irradiation, les études macroscopiques ont montré que le verre non cristallisé gonfle (entre 0,2 et 1 %) et que sa dureté Vickers diminue d'environ 33 %. Quant aux études structurales réalisées par spectroscopie Raman, elles ont révélé la transformation d'une fraction des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$  après irradiation, rendant ainsi disponible une fraction des ions  $\text{Na}^+$  jouant initialement le rôle de compensateur de charge des unités  $\text{BO}_4$ . Ces ions  $\text{Na}^+$  rendus disponibles changent alors d'environnement et se retrouvent à proximité des entités  $\text{SiO}_4$   $Q^n$ , ce qui va modifier l'environnement de ces dernières. Pour la céramique pure, les études de gonflement et de dureté réalisées pour les deux types d'irradiation ont montré que la phase apatite gonfle (entre 5 et 8 %) et voit sa dureté Vickers baisser d'environ 37 %. Le gonflement observé est associé à l'amorphisation de la phase qui est clairement mise en évidence par DRX et Raman, et ce quel que soit le type d'irradiation

---

<sup>3</sup> Plutôt nucléaires dans le cas des irradiations aux ions lourds de faible énergie, et totalement électronique dans le cas des irradiations aux ions lourds de haute énergie.

réalisé. De plus, grâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu déterminer le seuil en pouvoir d'arrêt électronique pour l'amorphisation de la phase apatite, qui se situe autour de 5 keV/nm.

En ce qui concerne l'étude des verres partiellement cristallisés, les modifications macroscopiques et structurales observées sont en très bon accord avec les résultats obtenus pour les phases de référence (verre et céramique apatite)<sup>4</sup>. Cependant, **l'existence d'un éventuel impact de la microstructure (taille des cristaux) sur la résistance à l'irradiation n'a pas pu être mise en évidence au cours de notre étude**. En effet, quelle que soit la taille des cristaux présents au sein des verres, aucune fissuration n'est apparue après irradiation. **Ceci peut s'expliquer par le fluage du verre entourant les cristaux d'apatite au cours de l'irradiation**, qui se produit lorsque le pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident est trop important. **Ce fluage aurait alors pour conséquence une relaxation des contraintes dans le matériau** (et donc en particulier des contraintes induites dans le verre résiduel par le gonflement des cristaux) et c'est cette relaxation des contraintes qui altérerait probablement la tendance à la fissuration sous irradiation de nos matériaux. Ce résultat révèle donc le fait que **les irradiations externes ne paraissent pas très adaptées pour étudier des matériaux polyphasés comme les nôtres avec une phase susceptible de fluer sous irradiation**.

En revanche et indépendamment des expériences d'irradiation, nous avons pu mettre en évidence un **effet important de la taille des cristaux sur la tendance à la fissuration des échantillons de verre partiellement cristallisés lors du refroidissement**. Pour le verre contenant des gros cristaux (40  $\mu\text{m}$  en moyenne), des microfissures partant de la surface des cristaux sont apparues pendant la synthèse des échantillons, tandis que pour le verre contenant des petits cristaux (5  $\mu\text{m}$  en moyenne), aucune fissure n'a été observée. Cette information est très importante pour l'application nucléaire, car cela révèle que, même sans tenir compte des dégâts qui seront générés par l'auto-irradiation  $\alpha$  des actinides au cours du stockage et de l'entreposage, la présence de cristaux de taille conséquente au sein de la matrice vitreuse peut être néfaste pour le comportement à long terme du matériau. En effet, les fissures générées lors de la synthèse du matériau de confinement vont augmenter la surface spécifique réactive avec l'eau et risquent de conduire à un accroissement de la cinétique globale d'altération. En considérant la différence de comportement des deux échantillons de verres partiellement cristallisés étudiés, il apparaît que **la présence de gros cristaux (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) est donc à proscrire, tandis que la présence de petits cristaux (< 5  $\mu\text{m}$ ) pourrait être envisageable**.

---

<sup>4</sup> Les évolutions macroscopiques et structurales observées pour le verre résiduel situé entre les cristaux d'apatite sont similaires à celles observées pour l'échantillon de verre non cristallisé. Par ailleurs, les cristaux d'apatite s'amorphisent, tout comme cela a été observé pour la céramique apatite pure.

## Perspectives

D'autres études peuvent être envisagées pour compléter et approfondir certains points abordés au cours de ce travail de thèse ou explorer de nouveaux sujets d'investigation.

D'une manière générale, il serait intéressant d'essayer de **quantifier la quantité de cristaux formés dans les différents échantillons de verres étudiés** (dans les deux axes de la thèse). Par ailleurs et concernant le premier axe de la thèse, plusieurs perspectives sont apparues au cours de nos travaux. Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'impact de la présence de terres rares sur l'environnement du molybdène dans le réseau vitreux n'est pas encore parfaitement compris. En effet, même si une proximité immédiate et préférentielle des ions  $\text{TR}^{3+}$  dans la première sphère de coordination des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  n'a pas été mise en évidence avec les techniques que nous avons mises en œuvre, **les preuves d'une absence de connection préférentielle entre les ions  $\text{TR}^{3+}$  et les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  restent à confirmer**. En effet, le seul résultat qui nous ait permis de conclure quant à cette absence de liaison préférentielle de type Mo-O-TR est l'absence quasi-totale de variation des spectres d'absorption optique du néodyme avec l'augmentation de la teneur en oxyde de molybdène dans le verre. Cependant, il est important de noter que nous ignorons la signature spectroscopique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  entourés d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans un verre, et il n'est donc pas exclu qu'elle soit identique (en terme de position et de largeur de bande) à celle d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  localisés dans un environnement silicaté (comme cela semble être le cas dans nos verres). Il faudrait donc essayer d'étayer notre argumentation avec d'autres expériences. Tout d'abord, il serait intéressant de **synthétiser des céramiques de type molybdates de terres rares** constituées d'ions  $\text{TR}^{3+}$  et d'entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) afin d'obtenir la signature spectroscopique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  par absorption optique, mais également afin d'avoir la signature spectroscopique des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  par spectroscopie Raman dans ces phases cristallines (afin de les comparer à celles obtenues pour les phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). De plus, il serait intéressant de tenter de préparer un **verre appartenant au système  $\text{SiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$** , qui pourrait également apporter des informations au moyen des spectroscopies d'absorption optique et Raman puisque cela permettrait d'obtenir la signature des tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  lorsque ceux-ci sont uniquement compensés par des ions  $\text{Nd}^{3+}$ . L'**EXAFS** (du molybdène et du néodyme) ou encore la **RPE pulsée** pourraient également apporter des informations sur l'environnement de ces espèces au sein de nos verres. Cependant, la méthode la plus pertinente pour réussir à obtenir des informations supplémentaires sur un lien potentiel existant entre les terres rares et les unités  $\text{MoO}_4^{2-}$  au sein du réseau vitreux serait **l'étude par RMN  $^{17}\text{O}$  de verres silicatés étalons très simples renfermant du lanthane et/ou du molybdène** (un verre de type  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ , un verre de type  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$  et un verre de type  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ). Avec cette technique, il serait éventuellement possible de savoir si des liaisons Mo-O-La existent en proportion significative dans nos verres ou non, ce qui nous permettrait ainsi d'exclure définitivement l'hypothèse d'une interaction préférentielle entre la

terre rare et le molybdène au sein du réseau vitreux, avec véritable preuve à l'appui, ou au contraire de remettre en question notre argumentation.

Un autre point qui pourrait être approfondi concerne le **rôle de MoO<sub>3</sub> sur la cristallisation de l'apatite**. En effet, nous avons vu au cours de ce travail de thèse que la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates exacerbaient la cristallisation de la phase apatite. Cependant, nous ignorons si ces deux types d'hétérogénéités (sphérules riches en molybdène ou cristaux de powellite à facettes) agissent réellement (et si oui de quelle façon) comme sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite. Pour cela, il serait intéressant d'étudier plus en détails la cristallisation des différentes phases au cours du temps, en effectuant des traitements thermiques de nucléation et de croissance à des temps différents (et particulièrement à des temps plus courts que ceux choisis dans le présent travail).

Une autre perspective à ce travail de thèse consiste à **se demander si d'autres éléments pourraient avoir un effet similaire à celui des terres rares sur la solubilité du molybdène dans le verre** (suppression de la tendance à la cristallisation). Pour répondre à cette question, quelques verres ont déjà été synthétisés en remplaçant totalement la terre rare par un autre élément (Zn, Zr, Fe ou Ba) et sont présentés dans l'annexe 2.

En ce qui concerne le deuxième axe de la thèse, la question du risque de fissuration sous auto-irradiation au cours de l'entreposage et du stockage subsiste et les études menées sur la résistance à l'irradiation de verres partiellement cristallisés doivent être poursuivies. Etant donné que les irradiations externes aux ions lourds de haute énergie ne sont visiblement pas adaptées pour étudier des matériaux polyphasés du fait de la relaxation des contraintes au sein de la matrice vitreuse, de **nouvelles expériences sur des verres partiellement cristallisés en apatite dopés avec des éléments radioactifs (actinides dans notre cas) à vie courte devront probablement être envisagées** par la suite dans des laboratoires aptes à préparer et à caractériser ce type d'échantillon (installation Atalante, Marcoule).

De plus, des études devraient être réalisées pour **déterminer l'influence des fissures générées par la présence de cristaux<sup>5</sup> sur la résistance à la lixiviation de verres partiellement cristallisés en apatite**. En effet, en situation réelle, nous savons qu'au cours du refroidissement, des fissures vont se former dans les colis de verre à cause des chocs thermiques. Il se peut donc que la présence de nouvelles fissures liées à la formation de cristaux au sein de la matrice vitreuse n'influence pas de façon significative la résistance à l'altération par l'eau du matériau. Cela reste donc à vérifier.

---

<sup>5</sup> Les fissures peuvent être dues d'une part à la différence de coefficient de dilatation entre les phases cristallines présentes et le verre résiduel et d'autre part au gonflement des phases cristallines induit par leur amorphisation sous auto-irradiation.

# **Annexes**





# Annexe 1

## Composition massique du verre R7T7 (à 18,5 % massiques en PFA)

Oxydes	Verre R7T7 - 18,5 % PFA (% massique)
SiO <sub>2</sub>	44,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,58
Na <sub>2</sub> O	9,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,04
Li <sub>2</sub> O	1,91
ZnO	2,42
SeO <sub>2</sub>	0,03
Rb <sub>2</sub> O	0,18
CaO	3,91
ZrO <sub>2</sub>	2,89
TeO <sub>2</sub>	0,28
Cs <sub>2</sub> O	1,26
SrO	0,43
BaO	0,91
SnO <sub>2</sub>	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,20
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61
Autres lanthanides	0,68
Oxydes d'actinides	1,53
MoO <sub>3</sub>	2,35
TcO <sub>2</sub>	0,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23
RuO <sub>2</sub>	1,38
Rh	0,21
Pd	0,67
Ag <sub>2</sub> O	0,09
CdO	0,05
NiO	0,09
<b>TOTAL dont :</b>	<b>100</b>
<b>PFA</b>	<b>18,5</b>
<b>Lanthanides</b>	<b>5,43</b>
<b>Oxyde de Molybdène</b>	<b>2,35</b>
<b>Platinoïdes</b>	<b>2,27</b>

# Annexe 2

## Compositions massiques des verres étudiés

### Série « MoNdRu »

Verres	Composition	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>	Total
<b>Mo</b>	Théorique	53,94	11,27	8,07	15,84	7,30	<b>3,59</b>	-	-	100
	Microsonde	53,96	10,43	8,76	15,67	7,52	<b>3,72</b>	-	-	100,06
	Vernaison	53,72	10,98	8,47	15,57	7,46	<b>3,55</b>	-	-	99,74
<b>MoRu</b>	Théorique	52,83	11,03	7,90	15,51	7,15	<b>3,51</b>	-	<b>2,06</b>	100
<b>Nd</b>	Théorique	<b>46,69</b>	<b>9,75</b>	<b>6,98</b>	<b>13,71</b>	<b>6,32</b>	-	<b>16,54</b>	-	100
	Vernaison	<b>46,64</b>	<b>9,66</b>	<b>6,65</b>	<b>13,57</b>	<b>6,17</b>	-	<b>16,83</b>	-	99,52
<b>NdRu</b>	Théorique	45,86	9,58	6,86	13,46	6,20	-	<b>16,25</b>	<b>1,79</b>	100
	Vernaison	45,61	9,02	7,18	13,06	6,63	-	16,54	0,46	98,50

## Série « Ndx »

Verres	Composition	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
<b>Nd0</b> (=Mo)	Théorique	53,94	11,27	8,07	15,84	7,30	3,59	-	100
	Microsonde	53,96	10,43	8,76	15,67	7,52	3,72	-	100,06
	Vernaison	53,72	10,98	8,47	15,57	7,46	3,55	-	99,74
<b>Nd2</b>	Théorique	52,85	11,04	7,91	15,52	7,15	3,51	<b>2,03</b>	100
	Microsonde	52,29	10,99	8,62	14,69	7,26	3,63	<b>2,47</b>	99,95
<b>Nd4</b>	Théorique	51,77	10,81	7,74	15,20	7,00	3,44	<b>4,02</b>	100
	Microsonde	50,93	10,65	8,41	14,63	7,18	3,52	<b>4,36</b>	99,68
<b>Nd6</b>	Théorique	50,69	10,59	7,58	14,88	6,86	3,37	<b>6,04</b>	100
	Microsonde	49,74	9,83	8,20	14,72	7,00	3,65	<b>6,20</b>	99,34
<b>Nd8</b>	Théorique	49,62	10,36	7,42	14,57	6,71	3,30	<b>8,02</b>	100
	Microsonde	49,28	9,49	8,05	14,35	6,92	3,42	<b>9,08</b>	100,59
<b>Nd10</b>	Théorique	48,44	10,12	7,25	14,22	6,55	3,22	<b>10,20</b>	100
	Microsonde	48,69	9,04	7,49	14,22	6,55	3,53	<b>10,58</b>	100,10
	Vernaison	47,86	9,76	7,73	14,58	6,60	3,12	<b>10,47</b>	100,15
<b>Nd12</b>	Théorique	47,45	9,91	7,10	13,93	6,42	3,15	<b>12,04</b>	100
	Microsonde	46,91	9,20	7,16	13,65	6,33	3,07	<b>12,80</b>	99,12
	Vernaison	47,06	9,21	7,52	14,09	6,80	3,07	<b>12,26</b>	100,01
<b>Nd14</b>	Théorique	46,38	9,69	6,94	13,62	6,27	3,08	<b>14,03</b>	100
	Microsonde	45,82	9,61	6,80	13,16	6,34	3,03	<b>14,44</b>	99,20
	Vernaison	46,38	8,98	6,76	13,66	6,16	3,01	<b>14,36</b>	99,31
<b>Nd16</b>	Théorique	45,29	9,46	6,77	13,30	6,13	3,01	<b>16,05</b>	100
	Microsonde	44,44	8,98	6,83	12,93	6,04	2,92	<b>16,76</b>	98,87
	Vernaison	44,93	8,60	6,29	13,56	5,93	2,89	<b>15,79</b>	97,99

Série « Mox »

Verres	Composition	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
<b>Mo0</b> (=Nd)	Théorique	46,69	9,75	6,98	13,71	6,32	-	16,54	100
	Vernaison	46,64	9,66	6,65	13,57	6,17	-	16,83	99,52
<b>Mo3</b> (=Nd16)	Théorique	45,29	9,46	6,77	13,30	6,13	<b>3,01</b>	16,05	100
	Microsonde	44,44	8,98	6,83	12,93	6,04	<b>2,92</b>	16,76	98,87
	Vernaison	44,93	8,60	6,29	13,56	5,93	<b>2,89</b>	15,79	97,99
<b>Mo5</b>	Théorique	44,35	9,26	6,63	13,02	6,00	5,01	15,71	100
<b>Mo7</b>	Théorique	43,42	9,07	6,50	12,75	5,87	7,00	15,38	100

# Annexe 3

## Effet de la substitution de la terre rare par un autre élément sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates

Le chapitre 4 de la partie A de notre travail de thèse a permis de montrer que l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare conduisait à une inhibition de la séparation de phase et de la cristallisation des molybdates au cours du refroidissement de la fonte verrière. Afin de savoir si d'autres éléments peuvent avoir un effet équivalent à celui des terres rares sur la solubilité du molybdène dans notre verre, une nouvelle série de quatre verres a été synthétisée<sup>1</sup> (série « X »), en remplaçant totalement la terre rare par un autre élément.

Pour ce faire, nous sommes partis du verre Nd10 de la série « Ndx », qui d'après les résultats présentés dans le chapitre 4 de la partie A, est totalement homogène après un refroidissement lent à 1°C/min. Ce verre est, par ailleurs, le verre qui se rapproche le plus (en terme de composition), du verre HTC réel à 22,5 % massiques en PFA. Les éléments que nous avons choisis pour remplacer la terre rare sont respectivement pour les quatre verres le zinc, le zirconium, le fer et le baryum<sup>2</sup>. Les compositions molaires et massiques de ces quatre verres et du verre Nd10 sont présentées respectivement dans les Tableaux 1 et 2.

Verres	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	X
<b>Nd10</b>	<b>56,71</b>	<b>10,23</b>	<b>5,00</b>	<b>16,14</b>	<b>8,22</b>	<b>1,57</b>	<b>2,13</b>
<b>Zn</b>	55,53	10,01	4,89	15,80	8,05	1,54	4,17
<b>Zr</b>	55,53	10,01	4,89	15,80	8,05	1,54	4,17
<b>Fe</b>	56,71	10,23	5,00	16,14	8,22	1,57	2,13
<b>Ba</b>	55,53	10,01	4,89	15,80	8,05	1,54	4,17

**Tableau 1.** Compositions théoriques des verres de la série « X » (% molaire). Pour le verre Zn, X = ZnO et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substitué par 2 moles de ZnO ; pour le verre Zr, X = ZrO<sub>2</sub> et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 2 moles de ZrO<sub>2</sub> ; pour le verre Fe, X = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 1 mole de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; pour le verre Ba, X = BaO et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 2 moles de BaO.

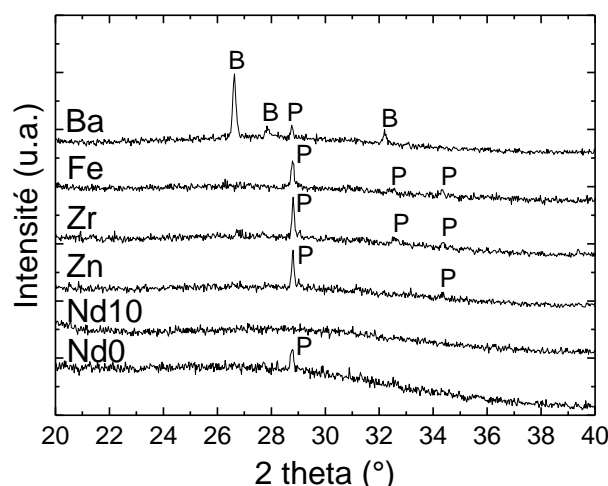
<sup>1</sup> Les verres de la série « X » ont été obtenus en utilisant le protocole de synthèse des verres présenté dans le chapitre 2 de la partie A de la thèse.

<sup>2</sup> Le zinc a été choisi car de précédentes études menées par le CEA ont montré qu'il avait un effet similaire à celui du calcium sur la séparation de phase des molybdates (il favorise la cristallisation de CaMoO<sub>4</sub> au détriment de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). Les autres éléments ont été choisis car ils font partie des déchets.

Verres	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	X
<b>Nd10</b>	<b>48,44</b>	<b>10,12</b>	<b>7,25</b>	<b>14,22</b>	<b>6,55</b>	<b>3,22</b>	<b>10,20</b>
<b>Zn</b>	51,14	10,68	7,65	15,01	6,92	3,40	5,20
<b>Zr</b>	49,81	10,40	7,45	14,62	6,74	3,31	7,67
<b>Fe</b>	51,19	10,69	7,66	15,03	6,92	3,40	5,11
<b>Ba</b>	48,89	10,21	7,31	14,35	6,61	3,25	9,37

**Tableau 2.** Compositions théoriques des verres de la série « X » (% massique). Pour le verre Zn, X = ZnO et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 2 moles de ZnO ; pour le verre Zr, X = ZrO<sub>2</sub> et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 2 moles de ZrO<sub>2</sub> ; pour le verre Fe, X = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 1 mole de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; pour le verre Ba, X = BaO et 1 mole de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été substituée par 2 moles de BaO.

Le comportement en cristallisation des différents échantillons de verres de la série « X » refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante a été étudié par DRX et MEB. La Figure 1 présente les diagrammes de rayons X de ces échantillons. Pour comparaison, les diagrammes de rayons X des échantillons de verre Nd0 et Nd10 refroidis dans les mêmes conditions sont également présentés.

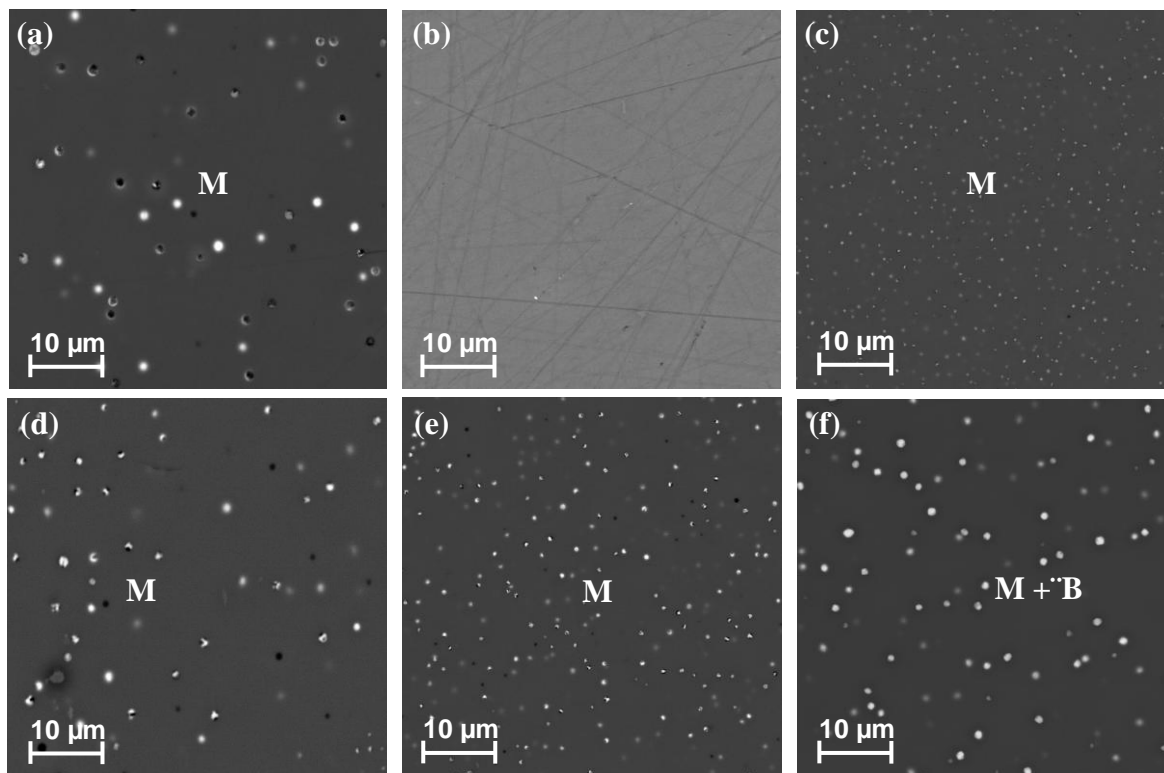


**Figure 1.** Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série « X » et des échantillons de verres Nd0 et Nd10 de la série « Ndx » (x : % massique Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. P : powellite CaMoO<sub>4</sub> ; B : BaMoO<sub>4</sub>.

Il apparaît qu'aucun des échantillons de verres de la série « X » ne se comporte de la même façon que le verre Nd10. En effet, pour les quatre échantillons appelés Zn, Zr, Fe et Ba, la powellite CaMoO<sub>4</sub> est détectée par DRX et l'intensité des pics de diffraction est toujours supérieure ou égale à celle des pics de diffraction de la powellite dans l'échantillon Nd0 refroidi lentement (Figure 1). Ceci pourrait être dû à une compensation de charge préférentielle des entités ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup>, ZnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et FeO<sub>4</sub><sup>-</sup> par les ions Na<sup>+</sup>, ce qui aurait pour conséquence de favoriser la cristallisation de la powellite CaMoO<sub>4</sub> au détriment de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. De plus, une seconde phase (BaMoO<sub>4</sub>), présente en quantité significative d'après l'intensité des pics de diffraction, est observée dans l'échantillon de verre Ba refroidi lentement. Les substitutions réalisées ne conduisent donc pas à une amélioration de la

solubilité du molybdène dans notre verre, comme c'est le cas pour l'oxyde de néodyme (échantillon Nd10, Figure 1).

Les clichés MEB des différents échantillons de la série « X » refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante sont présentés dans la Figure 2. Ils confirment les résultats de la DRX, à savoir que les molybdates, qui disparaissent dans l'échantillon Nd10 (Figure 2b), sont toujours observés dans les échantillons Zn, Zr, Fe et Ba (Figures 2c-f).



**Figure 2.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verres de la série « X » et des échantillons de verres Nd0 et Nd10 de la série « Ndx » ( $x$  : % massique  $Nd_2O_3$ ) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) Nd0 ; (b) Nd10 ; (c) Zn ; (d) Zr ; (e) Fe ; (f) Ba. M : molybdates (sphérules riches en molybdène d'après les analyses EDX) ; B :  $BaMoO_4$ .

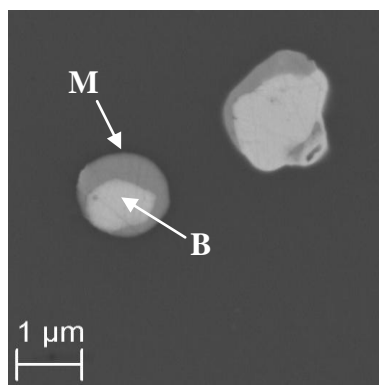
Néanmoins, quelques différences peuvent être constatées en comparant les échantillons Zn, Zr, Fe et Ba à l'échantillon Nd0 (Figure 1a). En effet, selon l'élément introduit dans le verre en substitution au néodyme, la taille des sphérules de phase séparée et leur nombre par unité de volume varient. Pour l'échantillon Zn (Figure 2c) et Fe (Figure 2e), les sphérules sont plus petites et plus nombreuses que dans l'échantillon Nd0 (Figure 2a). Ce comportement peut rappeler les premiers échantillons de verres de la série « Ndx » (Nd2, Nd4, Nd6), où une évolution similaire a été observée (voir chapitre 4 de la partie A). Pour savoir si l'évolution observée ici peut mener à une disparition totale de la séparation de phase et de la cristallisation des molybdates comme cela a été observé dans les verres de la série « Ndx », il faudrait synthétiser de nouveaux verres à teneurs croissantes en oxyde de zinc ou en oxyde de fer. Cependant, la DRX indique que la cristallisation de la powellite est plus importante dans les échantillons Zn et Fe que dans l'échantillon Nd0. Etant donné qu'une telle évolution n'a jamais été observée au sein des verres de la série « Ndx », il est probable que l'augmentation



des teneurs en oxyde de zinc et en oxyde de fer ne permette pas d'aboutir au même résultat que l'oxyde de terre rare.

En ce qui concerne l'échantillon Zr, le cliché MEB (Figure 2d) est assez similaire à celui de l'échantillon Nd0 (Figure 2a) (la taille et la quantité de sphérules ne semblent pas varier). L'ajout d'oxyde de zirconium ne semble donc pas modifier la tendance à la séparation de phase des molybdates. En revanche, la DRX montre que la cristallisation de la powellite est exacerbée lorsque l'oxyde de zirconium est ajouté à la composition du verre (Figure 1). L'effet du zirconium n'est donc absolument pas comparable à l'effet de la terre rare, et semble même favoriser la cristallisation au sein du verre.

Le cliché MEB de l'échantillon Ba (Figure 2f) est également assez similaire à celui de l'échantillon Nd0 (Figure 2a), en terme de nombre et taille des sphérules de phase séparée. Cependant, deux différences significatives peuvent être soulignées. Dans l'échantillon de verre Ba refroidi lentement à 1°C/min, aucune des sphérules n'apparaît noire, ce qui laisse à penser que du molybdate de sodium n'est pas formé dans cet échantillon<sup>3</sup>. Ainsi, l'ajout d'oxyde de baryum ne semble pas inhiber la séparation de phase et la cristallisation des molybdates, mais il semble en revanche favoriser la cristallisation des molybdates alcalino-terreux ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ), au détriment des molybdates alcalins ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). De plus, l'observation de l'échantillon Ba à plus fort grossissement (Figure 3) révèle que la cristallisation de la phase  $\text{BaMoO}_4$  ne semble pas se faire à l'intérieur des sphérules (comme c'est le cas pour  $\text{CaMoO}_4$  par exemple), mais plutôt sur leur surface. En effet, la Figure 3 montre que la phase  $\text{BaMoO}_4$  (identifiée par EDX) semble croître à partir des sphérules (et non pas à l'intérieur), ce qui expliquerait pourquoi celles-ci n'ont plus la forme sphérique observée dans les autres échantillons. Des expériences supplémentaires pourraient être réalisées pour confirmer et mieux comprendre ce phénomène.



**Figure 3.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur de l'échantillon Ba refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. M : molybdates (sphérules riches en molybdène et calcium d'après les analyses EDX) ; B :  $\text{BaMoO}_4$ .

En conclusion, l'étude de cette série de verres « X » a montré qu'aucun des éléments (Zn, Zr, Fe et Ba) substitués à la terre rare n'améliore la solubilité du molybdène dans le verre.

<sup>3</sup> Ceci serait à confirmer par spectroscopie Raman.

Cependant, il est important de noter que les essais réalisés ici correspondent uniquement à une composition de verre pour chaque élément étudié. Il n'est donc pas exclu que pour d'autres concentrations, ces éléments aient un effet bénéfique sur la solubilité du molybdène dans le verre. Dans ce contexte, les composés comme l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer ont mis en évidence des phénomènes qui peuvent être rapprochés de ceux observés dans les verres de la série « Ndx » étudiée dans le chapitre 4 de la partie A de la thèse. Il serait donc intéressant de réaliser une étude plus approfondie sur l'effet de ces éléments sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates.

En outre, l'échantillon de verre Ba a montré des différences significatives par rapport aux autres échantillons de verres de la série « X » et par rapport à l'échantillon de verre NdO, notamment en terme de nature des phases cristallines formées. En particulier, l'ajout d'oxyde de baryum semblerait inhiber la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , au profit des phases  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{BaMoO}_4$ . Ce résultat serait intéressant du point de vue de l'application nucléaire, car la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est totalement rédhibitoire. Notons pour finir qu'une étude réalisée par Magnin [1] sur des verres borosilicatés riches en molybdène ont montré que l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de calcium inhibe la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  au profit de la phase  $\text{CaMoO}_4$ . Le calcium et le baryum étant tous deux des alcalino-terreux, les causes des modifications observées dans cette étude doivent être similaires à celles de l'étude de Magnin.

### **Référence bibliographique :**

[1] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).

# Annexe 4

## Etude du comportement en cristallisation des verres de la série « TRxMoy »

Les chapitres 4 et 5 de la partie A de notre travail de thèse ont permis de montrer – en faisant varier les teneurs en oxyde de terre rare ou en oxyde de molybdène – que le domaine de composition des verres de type HTC permettant d’incorporer un maximum de produits de fission et actinides tout en restant parfaitement homogène est relativement restreint. Afin de connaître la concentration maximale de terres rares et d’oxyde de molybdène pouvant être introduite dans un tel verre sans induire de phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation des molybdates ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) et de l’apatite ( $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ), une nouvelle série de verres « TRxMoy » où  $x$  représente le % massique en oxyde de terre rare et  $y$  le % massique en oxyde de molybdène a été étudiée. Les compositions théoriques molaires et massiques des différents verres de cette série sont présentées dans les Tableaux 1 et 2.

Verres	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Nd10Mo0</b>	57,62	10,39	5,08	16,40	8,35	-	<b>2,17</b>
<b>Nd10Mo3 (=Nd10)</b>	56,71	10,23	5,00	16,14	8,22	1,57	2,13
<b>Nd10Mo3,5</b>	56,56	10,20	4,99	16,10	8,20	1,83	2,13
<b>Nd10Mo4</b>	56,41	10,17	4,97	16,06	8,18	2,09	2,12
<b>Nd10Mo5</b>	56,18	10,13	4,95	15,99	8,14	2,50	2,11
<b>Nd12Mo3,5</b>	56,31	10,16	4,96	16,03	8,16	1,82	2,55
<b>La14Mo3,5</b>	56,04	10,11	4,94	15,95	8,12	1,82	3,03
<b>La14Mo4</b>	55,90	10,08	4,93	15,91	8,10	2,07	3,02
<b>La16Mo4</b>	55,61	10,03	4,90	15,83	8,06	2,06	3,52
<b>TR14Mo3,5</b>	56,04	10,11	4,94	15,95	8,12	1,82	3,03

**Tableau 1.** Compositions théoriques des verres de la série « TRxMoy » (% molaire) où  $x$  correspond au % massique en oxyde de terre rare et  $y$  au % massique en oxyde de molybdène. Dans le verre TR14Mo3,5 TR = Nd + La + Pr + Ce. Les concentrations de ces quatre terres rares sont représentatives des proportions réelles contenues dans le verre HTC à 22,5 % massiques, la différence de concentration avec celui-ci ayant été totalement reportée sur l’oxyde de lanthane.

Tous les verres de cette série sont issus d'une simplification du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA où des variations de concentration en oxyde de molybdène et en oxyde de terre rare ont été réalisées. Par ailleurs, il est important de noter que la nature de la terre rare (néodyme ou lanthane) varie selon les verres de la série car une étude réalisée par Quintas [1] sur des verres aluminoborosilicatés a montré que ce paramètre influence fortement la tendance à la cristallisation de la phase apatite (voir chapitre 1), ce qui a été vérifié par ailleurs dans nos résultats des chapitres 4 et 5 de la partie A de notre travail de thèse.

Quant au dernier verre la série « TRxMoy », appelé TR14Mo3,5, il contient les quatre terres rares les plus abondantes dans les produits de fission (Nd, La, Pr et Ce), de manière à se rapprocher le plus possible de la composition réelle du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA.

Verres	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MoO <sub>3</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Nd10Mo0</b>	50,05	10,45	7,49	14,70	6,77	-	<b>10,54</b>
<b>Nd10Mo3 (=Nd10)</b>	48,44	10,12	7,25	14,22	6,55	3,22	<b>10,20</b>
<b>Nd10Mo3,5</b>	48,18	10,06	7,21	14,15	6,52	3,74	<b>10,15</b>
<b>Nd10Mo4</b>	47,93	10,01	7,17	14,07	6,48	4,25	<b>10,08</b>
<b>Nd10Mo5</b>	47,53	9,93	7,11	13,95	6,43	5,06	<b>10,00</b>
<b>Nd12Mo3,5</b>	47,20	9,86	7,06	13,86	6,38	3,66	<b>11,98</b>
<b>La14Mo3,5</b>	46,34	9,68	6,93	13,61	6,27	3,59	<b>13,58</b>
<b>La14Mo4</b>	46,11	9,63	6,90	13,54	6,24	4,09	<b>13,51</b>
<b>La16Mo4</b>	45,06	9,41	6,74	13,23	6,10	3,99	<b>15,46</b>
<b>TR14Mo3,5</b>	46,25	9,66	6,92	13,58	6,26	3,59	<b>13,75</b>

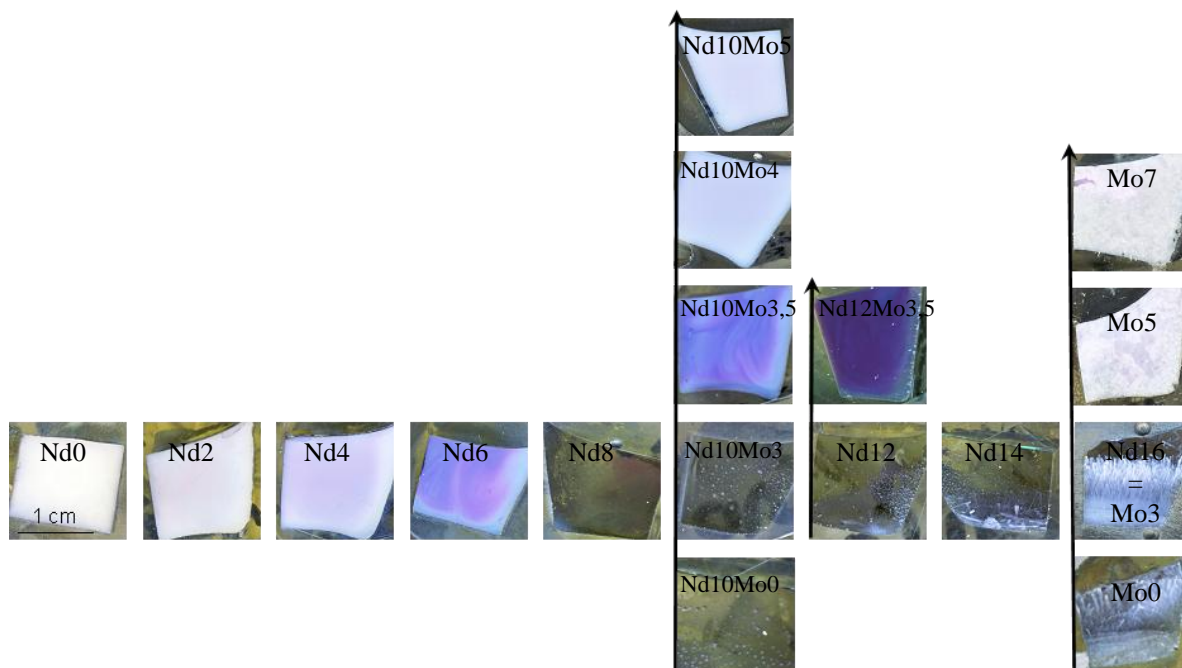
**Tableau 2.** Compositions théoriques des verres de la série « TRxMoy » (% massique) où x correspond au % massique en oxyde de terre rare et y au % massique en oxyde de molybdène. Dans le verre TR14Mo3,5 TR = Nd + La + Pr + Ce. Les concentrations de ces quatre terres rares sont représentatives des proportions réelles contenues dans le verre HTC à 22,5 % massiques, la différence de concentration avec celui-ci ayant été totalement reportée sur l'oxyde de lanthane.

Ces verres ont tous été synthétisés suivant le protocole présenté dans le chapitre 2 de la partie A de la thèse. Leur comportement en cristallisation a ensuite été étudié, après qu'ils aient subi un refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante (refroidissement représentatif d'un refroidissement réel du verre après coulée dans les conteneurs industriels).

## 1. TR = Nd

Les photos des verres de la série « TRxMoy » (où TR = Nd) refroidis lentement à 1°C/min sont présentées dans la Figure 1. Pour comparaison, les échantillons de verres des séries « Ndx » et « Mox » sont également représentés.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 de la partie A de la thèse, l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de néodyme (série « Ndx ») améliore la solubilité du molybdène dans le verre, en favorisant la disparition de la séparation de phase et de la cristallisation des molybdates. Ainsi, à partir de 8 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pour un verre contenant environ 3 % massiques en MoO<sub>3</sub>), les échantillons de verres refroidis lentement à 1°C/min sont totalement homogènes (échantillons Nd8 et Nd10Mo3 = Nd10), sans aucune cristallisation apparente. Cependant, à partir de 12 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le verre (échantillon Nd12), l'apatite de composition Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> commence à cristalliser (très légèrement) pour devenir vraiment significative à partir de 16 % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (échantillon Nd16). Par ailleurs, les résultats présentés dans le chapitre 5 de la partie A de la thèse ont montré que l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté riche en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (échantillons Mo5 et Mo7 de la série « Mox » contenant environ 16 % massiques en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a pour conséquence d'exacerber la cristallisation de l'apatite et des molybdates (CaMoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>).



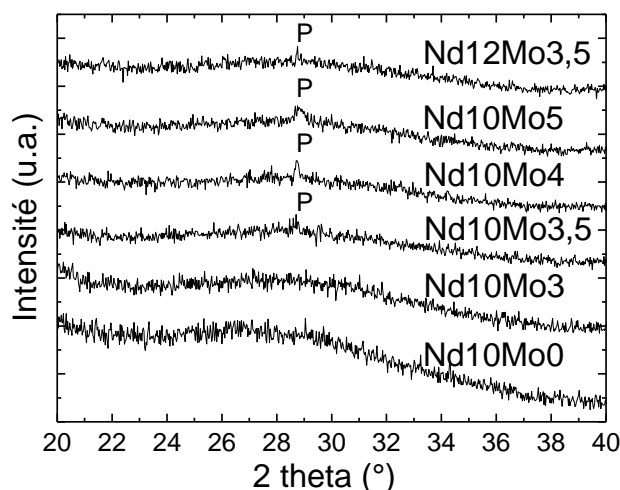
**Figure 1.** Photos des échantillons de verres des séries « Ndx » ( $x$  : % massiques en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), « Mox » ( $x$  : % massique en MoO<sub>3</sub>) et « TRxMoy » ( $x$  : % massique en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les photos et  $y$  : % massique en MoO<sub>3</sub>) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

Afin d'essayer d'augmenter la concentration en MoO<sub>3</sub> dans les verres sans induire de phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation, nous sommes donc partis d'un verre homogène à la base, à savoir le verre Nd10Mo3 (ou Nd10), qui contient une teneur en

$TR_2O_3$  plus faible que celle choisie pour les verres de la série « Mox » étudiés dans le chapitre 5 de la partie A de la thèse. C'est à partir de la composition de ce verre que la concentration en oxyde de molybdène a été augmentée (verres Nd10Mo3,5 – Nd10Mo4 et Nd10Mo5).

L'observation visuelle des échantillons de verres Nd10Mo3,5, Nd10Mo4 et Nd10Mo5 refroidis lentement à  $1^\circ C/min$  (Figure 1) révèle que la séparation de phase et la cristallisation des molybdates réapparaît dès 3,5 % massiques en  $MoO_3$  dans le verre, ce qui est confirmé par DRX (Figure 2). Cela signifie donc que le néodyme ne permet pas d'incorporer des quantités de  $MoO_3$  nettement plus importantes que la quantité solubilisée dans le verre Nd10Mo3 (contenant environ 3 % massiques en  $MoO_3$ ). L'amélioration de la solubilité du molybdène avec l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terre rare, observée dans les verres de la série « Ndx » (chapitre 4), reste donc assez légère. Cependant, il est intéressant de noter que l'échantillon Nd10Mo3,5 semble moins démixé et/ou cristallisé que les échantillons Nd10Mo4 et Nd10Mo5 (Figure 1).

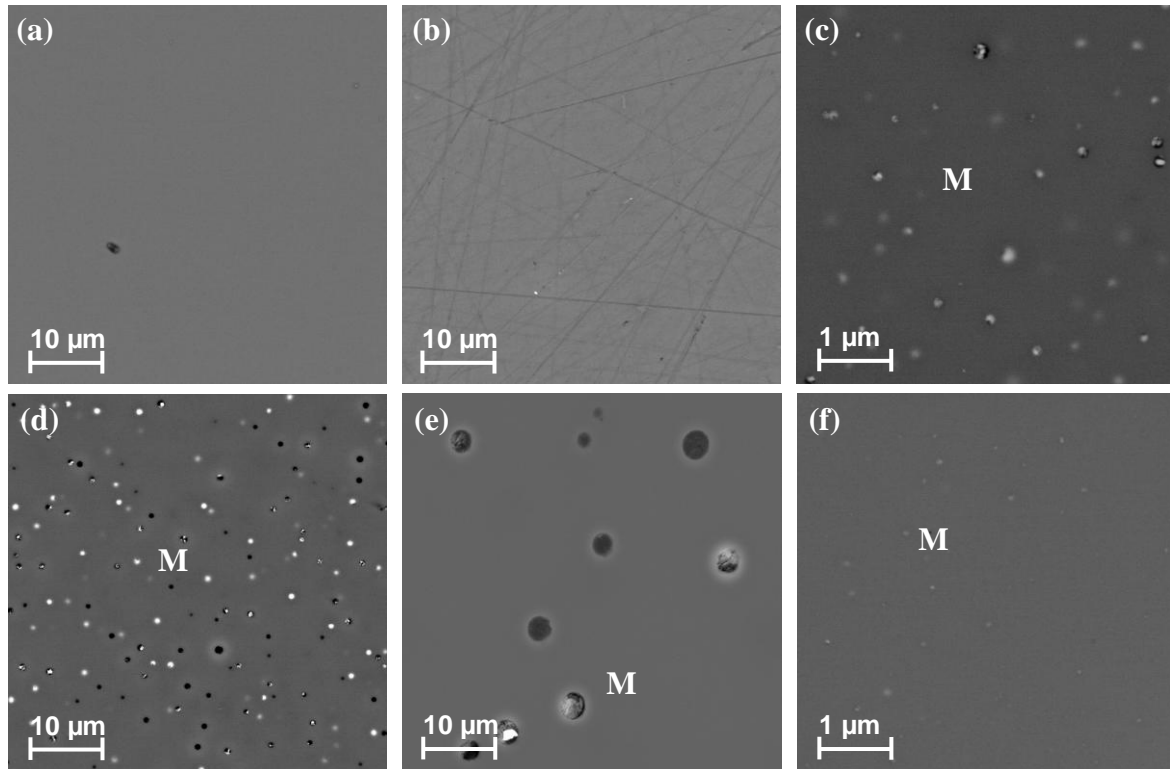
Aussi, pour vérifier si les 3,5 % massiques en  $MoO_3$  introduits dans le verre Nd10Mo3,5 peuvent être solubilisés en augmentant légèrement la concentration en  $Nd_2O_3$  introduite dans le verre, l'échantillon Nd12Mo3,5 refroidi lentement a été étudié. L'aspect visuel de ce dernier laisse à penser que l'augmentation de la concentration en oxyde de néodyme réalisée entre l'échantillon Nd10Mo3,5 et l'échantillon Nd12Mo3,5 améliore la solubilité du molybdène dans le verre. Néanmoins, l'échantillon Nd12Mo3,5 n'est pas entièrement homogène (puisque'il n'est pas totalement transparent) (Figure 1), ce qui est confirmé par DRX (présence de powellite, Figure 2).



**Figure 2.** Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série «TRxMoy» (où TR = Nd) refroidis lentement à  $1^\circ C/min$  de  $1300^\circ C$  à la température ambiante. P : powellite  $CaMoO_4$ .

Ces résultats ont été confirmés par les clichés MEB des différents échantillons de verres de la série « TRxMoy » où TR = Nd (Figure 3). En effet, ceux-ci montrent que dès l'ajout de 3,5 % massiques en  $MoO_3$  dans un verre contenant environ 10 % massiques en  $Nd_2O_3$ , des

sphérules caractéristiques d'un phénomène de séparation de phase réapparaissent et sont d'autant plus grosses que la concentration en MoO<sub>3</sub> augmente (Figures 2c-e)). En revanche, si la concentration en oxyde de néodyme est également légèrement augmentée (échantillon Nd12Mo3,5), la taille des sphérules diminue et l'échantillon devient quasiment homogène (Figure 3f).

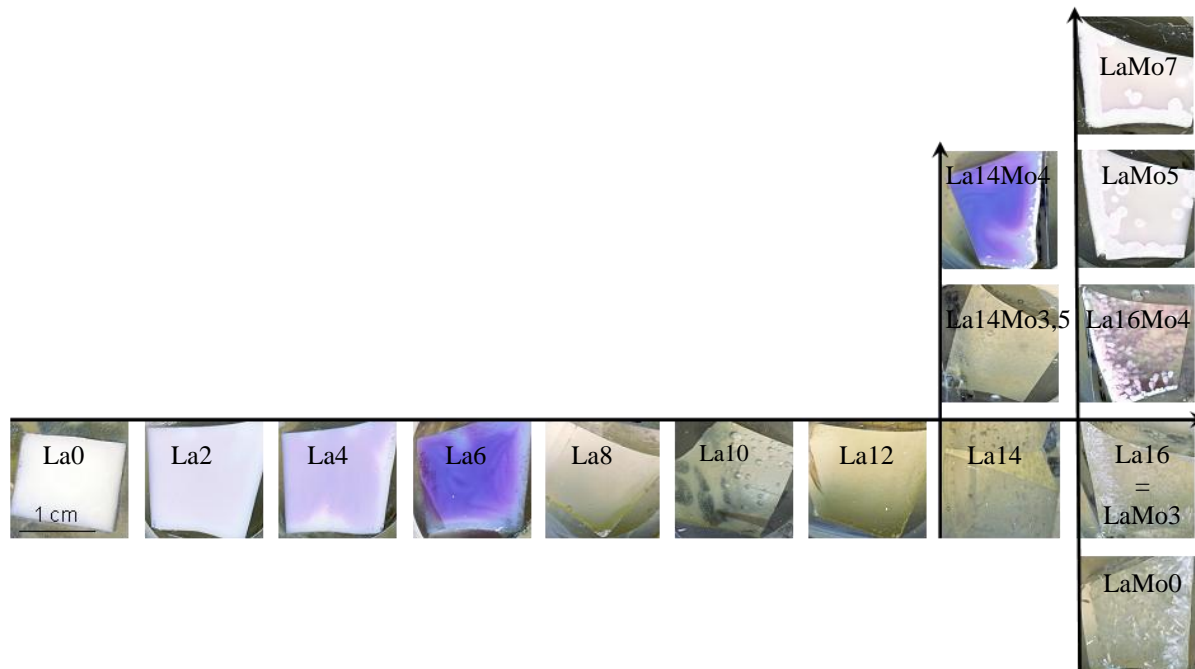


**Figure 3.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verres de la série «TRxMoy» (où TR = Nd) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) Nd10Mo0 ; (b) Nd10Mo3 ; (c) Nd10Mo3,5 ; (d) Nd10Mo4 ; (e) Nd10Mo5 ; (f) Nd12Mo3,5. M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX). Il est important de noter que les échantillons Nd10Mo3,5 (Figure 3c) et Nd12Mo3,5 (Figure 3f) sont observés à un plus fort grandissement que les autres échantillons (l'échelle est différente) afin de pouvoir mettre en évidence la présence des sphérules de phase séparée.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats révèle que pour augmenter la concentration en MoO<sub>3</sub> dans le verre sans induire de phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation, il faut également augmenter la concentration en oxyde de néodyme. Cependant, au-delà de 12 % massiques, la cristallisation de la phase apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> risque de perturber fortement la solubilité du molybdène dans le verre. Un échantillon de type Nd14Mo3,5 ne sera donc pas homogène. En revanche, si on considère le fait que la phase apatite de composition Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cristallise bien plus difficilement que la phase apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [1] (alors que le lanthane et le néodyme ont le même effet sur la solubilité du molybdène dans le verre, cf. chapitre 4), un échantillon de verre de type La14Mo3,5 peut en revanche être intéressant à préparer.

## 2. TR = La

La figure 4 présente les photos des verres de la série « TRxMoy » (où TR =La) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante, ainsi que, pour comparaison, les échantillons de verres des séries « Lax » et « LaMox »<sup>1</sup>.



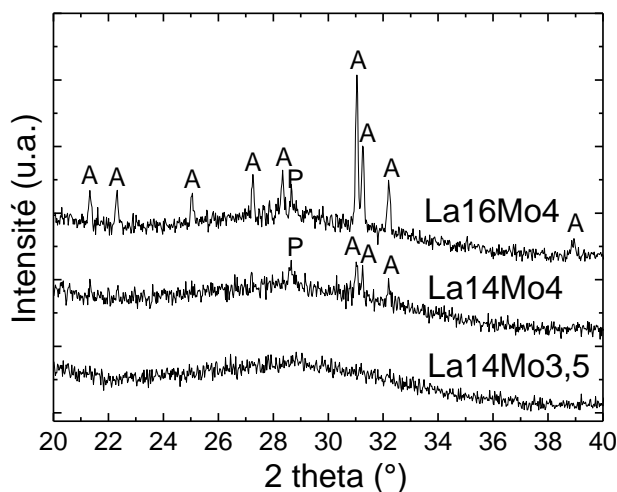
**Figure 4.** Photos des échantillons de verres des séries « Lax » ( $x$  : % massiques en  $La_2O_3$ ), « LaMox » ( $x$  : % massique en  $MoO_3$ ) et « TRxMoy » ( $x$  : % massique en  $TR_2O_3 = La_2O_3$  sur les photos et  $y$  : % massique en  $MoO_3$ ) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

Il apparaît que le verre La14Mo3,5 est totalement transparent, ce qui signifie qu'il est probablement homogène, sans aucun phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation. En revanche, le verre La14Mo4 qui contient légèrement plus d'oxyde de molybdène est de nouveau opaque, ce qui suggère que la séparation de phase et la cristallisation des molybdates est réapparue. Le verre La16Mo4, pour lequel la teneur en  $La_2O_3$  a été augmentée par rapport au verre La14Mo4, est quant à lui quasiment transparent dans le coeur. L'augmentation de la concentration en oxyde de lanthane a donc permis, là encore, d'améliorer la solubilité du molybdène dans le verre. Cependant, l'échantillon La16Mo4 semble cristalliser de manière significative au niveau des interfaces verre/creuset (Figure 4). Il s'agit très certainement de la phase apatite.

<sup>1</sup> Les échantillons de verres des différentes séries qui sont démixés ou partiellement cristallisés apparaissent colorés en rose ou violet sur la Figure 4. Cette couleur est vraisemblablement due à la présence de particules d'or (provenant du creuset de fusion en Pt-Au), qui s'insèrent dans les sphérules de phase séparée (d'après des analyses par EDX). Cependant, ces particules d'or n'influencent absolument pas la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation des molybdates (ceci a été vérifié en synthétisant certains de ces verres dans des creusets en Pt). Les résultats présentés ici ne sont donc pas erronés du fait de la présence de ces particules d'or, qui ont seulement un effet sur la couleur de nos échantillons.



Toutes ces observations visuelles ont été vérifiées par DRX (Figure 5). En effet, le diagramme de rayons X de l'échantillon  $\text{La}_{14}\text{Mo}_{3,5}$  ne présente aucun pic de diffraction, ce qui suggère que le verre est bien homogène. L'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare (de 12 à 14 % massiques) et le changement de la nature de la terre rare (du néodyme au lanthane) a donc été profitable à la solubilisation du molybdène dans le verre. Cette amélioration est néanmoins très légère, étant donné que le diagramme de rayons X de l'échantillon de verre  $\text{La}_{14}\text{Mo}_4$  présente à nouveau le pic le plus intense de la powellite  $\text{CaMoO}_4$ , mais également les pics les plus intenses de l'apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Quant à l'échantillon de verre  $\text{La}_{16}\text{Mo}_4$ , l'intensité du pic de diffraction de la powellite semble diminuer par rapport à celle de l'échantillon de verre  $\text{La}_{14}\text{Mo}_4$ , ce qui est en accord avec les observations visuelles, mais la cristallisation de l'apatite devient très significative (cristallisation visible à l'œil en surface) dans cet échantillon.



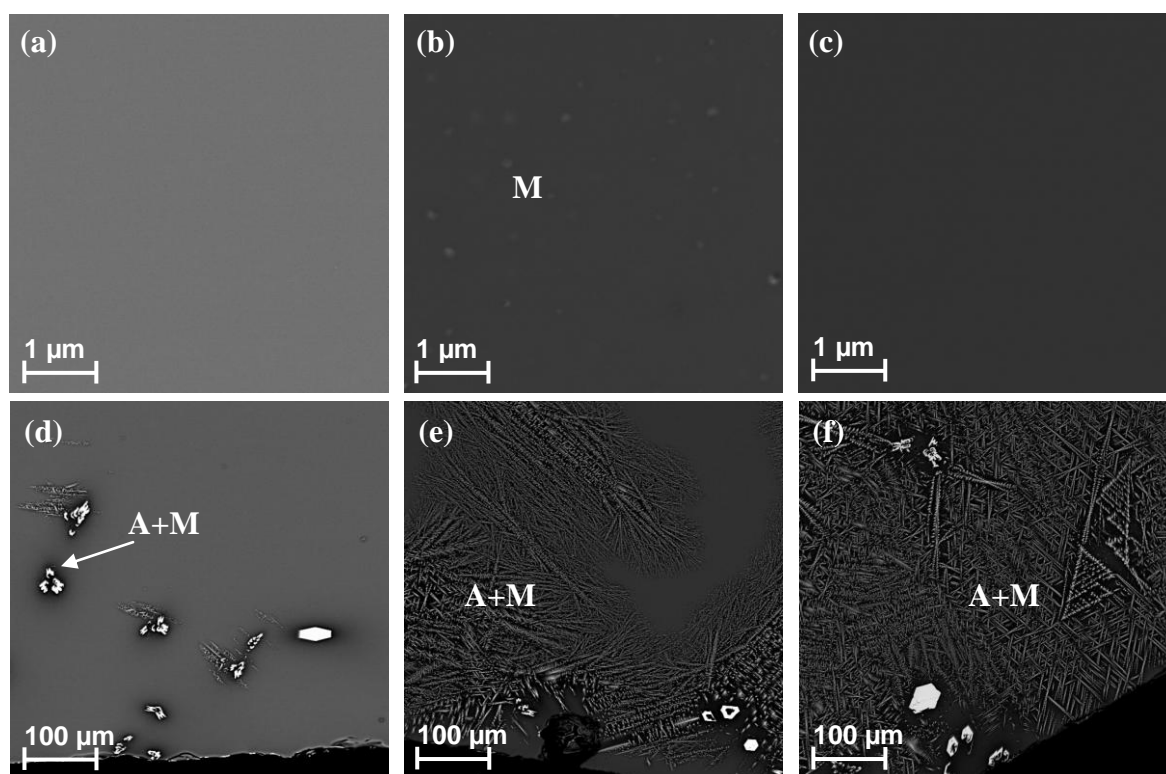
**Figure 5.** Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de la série «TRxMoy» (où TR = La) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. P : powellite  $\text{CaMoO}_4$ ; A : apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Les clichés MEB des trois échantillons de verres de la série « TRxMoy » où TR = La sont présentés dans la Figure 6. Les résultats obtenus pour le cœur des échantillons confirment les observations visuelles (Figure 4) et la DRX (Figure 5), à savoir que les échantillons  $\text{La}_{14}\text{Mo}_{3,5}$  et  $\text{La}_{16}\text{Mo}_4$  apparaissent homogènes (Figures 6a et 6c respectivement), sans sphérules de phase séparée, tandis que l'échantillon  $\text{La}_{14}\text{Mo}_4$  présente des petites sphérules riches en molybdène, calcium et sodium (d'après les analyses par EDX) (Figure 6b).

De plus, l'observation de l'interface verre/creuset de ces échantillons (Figures 6d-f) révèle que la cristallisation de l'apatite devient de plus en plus significative (avec réapparition des sphérules de molybdates entre les cristaux d'apatite comme nous l'avons vu dans les chapitres 4 et 5 de la partie A de la thèse) lorsque la concentration en oxyde de lanthane augmente.

Ainsi, en considérant l'ensemble de ces résultats, le verre contenant la plus grande quantité d'oxyde de molybdène, sans présenter de phénomène de séparation de phase et de

cristallisation des molybdates dans le cœur et sans que la cristallisation de la phase apatite soit significative en surface, est le verre La14Mo3,5. L'augmentation de la concentration en oxyde de terre rare et le changement de la nature de la terre rare peuvent donc aider à incorporer plus de molybdène dans les verres borosilicatés. Cependant, cette incorporation est rapidement limitée par la cristallisation de la phase apatite (même si l'apatite au lanthane se forme moins facilement que l'apatite au néodyme).



**Figure 6.** Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés des échantillons de verres de la série «TRxMoy» (où TR = La) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) Cœur de l'échantillon La14Mo3,5 ; (b) Cœur de l'échantillon La14Mo4 ; (c) Cœur de l'échantillon La16Mo4 ; (d) Interface verre/creuset de l'échantillon La14Mo3,5 ; (e) Interface verre/creuset de l'échantillon La14Mo4 ; (f) Interface verre/creuset de l'échantillon La16Mo4. A : apatite  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX).

De plus, dans les verres nucléaires complexes, le lanthane n'est pas la seule terre rare à être présentes parmi les déchets. La tendance à la cristallisation de la phase apatite peut donc être plus importante, notamment à cause de la présence du néodyme et du praséodyme qui conduisent à un maximum de cristallisation de cette phase [1]. Aussi et afin de vérifier qu'un verre de type HTC complexe se comportera de façon similaire à l'échantillon La14Mo3,5, un nouveau verre TR14Mo3,5 où l'oxyde de lanthane est remplacé par les quatre terres rares les plus abondantes des produits de fission a été synthétisé et étudié après refroidissement lent à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

### 3. TR = Nd+La+Pr+Ce

La Figure 7a présente la photo de l'échantillon de verre TR14Mo3,5 refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. A l'exception des quelques cristaux localisés au niveau des interfaces verre/creuset, le verre semble bien homogène dans le cœur et amorphe (car transparent), ce qui a été confirmé par la DRX (non présenté ici).

Le cliché MEB du cœur de l'échantillon TR14Mo3,5 confirme également qu'aucun phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation des molybdates n'apparaît au cours du refroidissement de la fonte (Figure 7b). Seuls quelques cristaux d'apatite peuvent être observés près de l'interface verre/creuset (Figure 7c), mais leur quantité n'est pas importante, car la phase apatite n'est pas détectée par DRX. Ainsi, il apparaît que même en remplaçant l'oxyde de lanthane par les quatre terres rares les plus abondantes des produits de fission, le molybdène reste solubilisé dans le verre et l'apatite ne cristallise pas de façon conséquente.



**Figure 7.** (a) Photo de l'échantillon de verre TR14Mo3,5 refroidi lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (b) Cliché MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur de l'échantillon. (c) Cliché MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de l'interface verre/creuset de l'échantillon. A : apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium d'après les analyses EDX).

En conclusion, tous les résultats présentés dans cette annexe ont permis de montrer qu'en ajustant les concentrations en oxyde de molybdène et en oxyde de terre rare, il est possible d'augmenter légèrement la concentration en  $\text{MoO}_3$  dans les verres HTC. En particulier, le verre simplifié TR14Mo3,5 correspond à un verre HTC réel à plus de 24,5 % massiques en produits de fission et actinides (en considérant que tout le molybdène provient des déchets, qu'une partie des terres rares provient des déchets et qu'une partie a été volontairement ajoutée à la composition du verre). Ce résultat est donc très intéressant du point de vue de l'application nucléaire, car il permet de montrer que le domaine de composition des verres HTC peut être élargi au moins jusqu'à 24,5 % massiques en PFA, sans risque de cristallisation significative.

#### **Référence bibliographique :**

[1] A. Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2007) <http://pastel.paristech.org/3519/>.

# Annexe 5

## Articles et communications

### Articles :

- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Klimin, D. Pytalev, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1265 (2010) 115-120.
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2752.
- N. Chouard, D. Thibault, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, S. Klimin, D. Pytalev; soumis à J. Nucl. Mater.
- N. Chouard, N. Guezi-Hasni, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, soumis à J. Am. Ceram. Soc.

### Communications orales :

- N. Chouard, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, P. Vermaut, International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, Oxford, Angleterre (septembre 2011).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, C. Grygiel, I. Monnet, Journées Scientifiques de Marcoule, Bagnols-sur-cèze, France (juin 2011).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, C. Grygiel, I. Monnet, European Material Research Society Conference, Nice, France (mai 2011).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, Journées GDR Matinex, Limoges, France (janvier 2011).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, Journées de l'Ecole Doctorale Physique et Chimie des Matériaux, Paris, France (novembre 2010).
- N. Chouard, N. Guezi-Hazni, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, Matériaux 2010, Nantes, France (octobre 2010).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, International Congress on Glass 2010, Salvador, Brésil (septembre 2010).
- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, Journées Scientifiques de Marcoule, Bagnols-sur-cèze, France (juin 2010).

- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, Journées GDR Matinex, Aix en Provence, France (janvier 2010).

**Communications par affiche :**

- N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, Non Crystalline Materials 11, Paris, France (juillet 2010).
- N. Chouard, D. Thibault, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, S. Klimin, D. Pytalev, MRS, Material Research Society conference, San Fransisco, Etats-Unis (avril 2010).



## Résumé

Actuellement en France, les solutions de produits de fission et actinides (PFA) issues du retraitement des combustibles usés électronucléaires sont confinées dans un verre aluminoborosilicaté appelé « R7T7 ». A l'avenir, l'opportunité d'utiliser de nouvelles compositions vitreuses aluminoborosilicatées (verres HTC) est étudiée, afin d'augmenter la concentration en déchets dans les verres et ainsi diminuer significativement le nombre de colis à stocker en site géologique. Cependant, cette augmentation de la concentration en PFA pourrait induire, au cours du refroidissement de la fonte après coulée, la cristallisation de certaines phases riches en terres rares ( $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) ou en molybdène ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), qui sont susceptibles de modifier les propriétés de confinement du verre (durabilité chimique, résistance à l'auto-irradiation...), en particulier si elles peuvent incorporer des radionucléides  $\alpha$  ou  $\beta$  dans leur structure. Cette thèse se présente en deux parties :

La première partie consiste à étudier les relations pouvant exister entre la composition, la structure et la tendance à la cristallisation de verres simplifiés à sept oxydes, appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  et dérivés de la composition du verre HTC à 22,5 % massiques en PFA. L'impact de la présence des platinoïdes ( $\text{RuO}_2$  dans notre cas) sur la cristallisation des différentes phases y est également abordé.

La deuxième partie s'intéresse à l'effet des désintégrations  $\alpha$  des actinides et plus particulièrement des interactions nucléaires provenant essentiellement des noyaux de recul (simulées ici par des irradiations externes aux ions lourds), sur le comportement sous irradiation d'un verre aluminoborosilicaté partiellement cristallisé en apatite de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , qui est une phase susceptible d'incorporer des actinides dans sa structure. Deux échantillons contenant des cristaux de taille différente sont étudiés, afin de s'intéresser l'impact de la microstructure sur la résistance à l'irradiation de ce type de matériau.

**Mot-clés :** Verre, Molybdène, Terres rares, Séparation de phase, Cristallisation, Structure, Résistance à l'irradiation externe aux ions lourds

## Abstract

In France, the highly radioactive nuclear liquid wastes arising from spent nuclear fuel reprocessing (fission products + minor actinides (FPA)) are currently immobilized in an aluminoborosilicate glass called "R7T7". In the future, the opportunity of using new aluminoborosilicate glass compositions (HTC glasses) is considered in order to increase the waste loading in glasses and thus significantly decrease the number of glass canisters. However, the increase of the concentration of FPA could lead to the crystallization of rare-earth-rich phases ( $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) or molybdenum-rich phases ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) during melt cooling, which can modify the confinement properties of the glass (chemical durability, self-irradiation resistance...), particularly if they can incorporate radionuclides  $\alpha$  or  $\beta$  in their structure. This thesis can be divided into two parts:

The first part deals with studying the relationship that can occur between the composition, the structure and the crystallization tendency of simplified seven oxides glasses, belonging to the  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  system and derived from the composition of the HTC glass at 22,5 wt. % in FPA. The impact of the presence of platinumoid elements ( $\text{RuO}_2$  in our case) on the crystallization of the different phases is also studied.

The second part deals with the effect of actinides  $\alpha$  decays and more particularly of nuclear interactions essentially coming from recoil nuclei (simulated here by heavy ions external irradiations) on the behaviour under irradiation of an aluminoborosilicate glass containing apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  crystals, that can incorporate actinides in their structure. Two samples containing apatite crystals with different size are studied, in order to understand the impact of microstructure on the irradiation resistance of this kind of material.

**Keywords:** Glass, Molybdenum, Rare earth, Phase separation, Crystallization, Structure, Resistance to heavy ions external irradiation