HAL
open science

Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue

Isabelle Bardez

To cite this version:

Isabelle Bardez. Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00001075

HAL Id: pastel-00001075

https://pastel.hal.science/pastel-00001075

Submitted on 25 Feb 2005

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 – PARIS VI

Spécialité : **Chimie Inorganique**

présentée par

Isabelle Bardez

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

M. Philippe Barboux	*Rapporteur*
M. Jean Phalippou	*Rapporteur*
M. Georges Calas	
M. Noël Baffier	
M. Daniel Caurant	
M. Jean-Luc Dussossoy	
M. Hervé Masson	
Mme Marie-Hélène Chopinet	

SOMMAIRE

Introduction générale 1

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ 4

I. GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES 4

A. Le combustible : Fabrication, Utilisation et Retraitement du combustible usé 4

1. Les étapes de la fabrication du combustible nucléaire 4

2. Combustion au sein du réacteur nucléaire et production d'énergie électronucléaire 5

2.1. La réaction de fission 5

2.2. Cas du combustible UOX actuel 6

3. Les étapes de retraitement du combustible usé 7

B. Les déchets nucléaires de haute activité 7

1. Nature et composition des solutions de déchets 7

2. Radiotoxicité des déchets nucléaires 8

C. Solution adoptée pour le confinement de l'ensemble des déchets : Le verre R7T7 10

1. Avantages du verre comme matrice de confinement des déchets nucléaires 10

2. Procédé industriel de vitrification (AVM / AVH) du verre R7T7 11

3. Performances requises et contraintes technologiques 12

4. Composition du verre R7T7 13

5. Caractéristiques physico-chimiques du verre R7T7 14

6. Etudes réalisées sur le verre R7T7 15

II. NOUVEAUX COMBUSTIBLES À HAUT TAUX DE COMBUSTION 16

A. Nature des nouveaux combustibles 16

B. Composition des nouvelles solutions de déchets 16

1. Composition des nouvelles solutions de déchets 16

2. Radiotoxicité des nouveaux déchets 17

C. Nécessité de mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement 18

1. Pourquoi une nouvelle matrice vitreuse ? 18

2. Contraintes imposées pour la mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement 19

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 20

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 21

CHAPITRE 2. RECHERCHE D'UN VERRE POUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES ISSUS DE L'UTILISATION DE COMBUSTIBLES A HAUT TAUX DE COMBUSTION 22

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR DES VERRES RICHES EN TERRES RARES 22

A. Verres aluminosilicates de terres rares (LnSiAlO) 22

B. Verres borosilicates de terres rares (LaBS) 24

II. RECHERCHE D'UNE MATRICE VITREUSE DE CONFINEMENT RICHE 28

EN TERRES RARES
A. Contexte de l'étude 28
1. Taux de déchets à incorporer dans la nouvelle matrice vitreuse 28
2. Système d'oxydes proposé pour la composition de la matrice vitreuse 29
2.1. Proposition du système d'oxydes du verre 29
2. 2. Verres "complets" et verres "simplifiés" 30
B. Etude d'une première composition de verre 31
1. Description de la composition des verres 1 et 1S 31
2. Caractéristiques physico-chimiques des verres 1 et 1S 32
3. Conclusion sur les verres 1 et 1S 35
C. Etude bibliographique sur la tendance à la cristallisation de la phase apatite $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ ou $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (TR = terre rare) au sein de verres borosilicatés 36
D. Optimisation d'une composition de verre riche en terres rares pour l'application visée 38
1. Influence de la quantité de B_2O_3 39
2. Influence de la quantité de Al_2O_3 40
V. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2 43
VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 44

CHAPITRE 3. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DU VERRE A. ÉLABORATION DE SÉRIES DE VERRES 46
I. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DU VERRE A (COMPLET), DU VERRE AS (SIMPLIFIÉ). COMPARAISON AVEC LE VERRE R7T7 46
A. Caractéristiques physico – chimiques des verres A et AS et justification de la simplification effectuée entre les systèmes "complet" et "simplifié" 46
1. Compositions des verres A et AS 46
2. Caractéristiques physico-chimiques des verres A et AS 47
3. Conclusion 50
B. Comparaison du verre A au verre R7T7 51
C. Conclusion 51
II. ÉTUDE COMPARATIVE DES QUATRE TERRES RARES (La, Ce, Pr et Nd) AU SEIN DU VERRE AS 52
A. Cas particulier du verre AS contenant du cérium 52
B. Etude comparative des trois terres rares (La, Pr et Nd) au sein du verre AS 55
C. Bilan sur l'étude comparative des différentes terres rares au sein du verre AS 59
III. PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES SÉRIES DE VERRES DÉRIVÉES DU VERRE DE BASE AS 61
A. Série de verres à pourcentage variable en néodyme : Série "Ndx" 61
B. Série de verres à caractère peralcalin / peralumineux variable : Série "(Na-Al)Rx" 62
C. Série de verres à rapport (Si / Al) variable : Série "(Si-Al)Rx" 63
D. Série de verres à rapport (Si / B) variable : Série "(Si-B)Rx" 64
E. Verre élaboré sans calcium 65
F. Elaboration de verres au lanthane 66
G. Elaboration de verres "étalons" 67
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 69
V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 70

CHAPITRE 4. ETUDE DES SERIES DE VERRES ET DE LEUR TENDANCE A LA CRISTALLISATION 71

I. ETUDE DE LA SERIE DE VERRES A POURCENTAGE VARIABLE EN NEODYME : SERIE "Ndx" 71

A. Etude des verres de la série "Ndx" par ATD 71

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C 73

C. Composition des phases cristallines formées 75

D. Conclusion 76

II. ETUDE DE LA SERIE DE VERRES A CARACTERE PERALCALIN / PERALUMINEUX VARIABLE : SERIE "(Na-Al)Rx" 78

A. Etude des verres de la série "(Na-Al)Rx"par ATD 78

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C 79

C. Composition des phases cristallines formées 81

D. Analyse des verres (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 par microscopie électronique en transmission (MET) 81

E. Conclusion 83

III. ETUDE DE LA SERIE DE VERRES PRESENTANT UN RAPPORT (Si/Al) VARIABLE : SERIE "(Si-Al)Rx" 84

A. Etude des verres de la série "(Si-Al)Rx" par ATD 84

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C 85

C. Composition des phases cristallines formées 86

D. Conclusion 87

IV. ETUDE DE LA SERIE DE VERRES PRESENTANT UN RAPPORT (Si/B) VARIABLE : SERIE "(Si-B)Rx" 88

A. Etude des verres de la série "(Si-B)Rx" par ATD 88

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C 89

C. Composition des phases cristallines formées 92

D. Conclusion 93

V. ETUDE DU VERRE SANS CALCIUM 94

A. Etude par ATD 94

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C 94

C. Composition des phases cristallines formées 96

D. Conclusion 96

VI. CONCLUSION 98

VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 99

CHAPITRE 5. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE RÔLE STRUCTURAL DES TERRES RARES DANS LES VERRES D'OXYDES 100

I. LES TERRES RARES DANS LES VERRES SILICATÉS 100

A. Système SiO_2 - TR_2O_3 100

B. Système SiO_2 – M_2O (et/ou M'O) – TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino - terreux) 101
1. Formation et structure des verres du système SiO_2 - M_2O. 101
2. Formation de verres homogènes dans le système SiO_2 - M_2O - TR_2O_3 102
3. Structure des verres SiO_2 - M_2O - TR_2O_3 103
3.1. Rôle structural de TR^{3+} dans le verre 103
3.2. Environnement de la terre rare dans des verres silicates alcalins faiblement dopés en TR_2O_3 105
C. Système SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3 106
1. Formation d'un verre homogène dans le ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3 107
2. Structure du verre et rôle structural de la terre rare 107
2.1. Cas du silicium et de l'aluminium dans les verres LnSiAlO 107
2.2. Rôle structural de la terre rare dans les verres LnSiAlO 107
D. Système SiO_2 – M_2O (et/ou M'O) – Al_2O_3 – TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino-terreux) 108
1. Etude du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 108
2. Etude du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3 110
II. LES TERRES RARES DANS LES VERRES BORATÉS 114
A. Système B_2O_3 - TR_2O_3 114
1. Structure de l'acide borique vitreux 114
2. Formation d'un verre homogène dans le système binaire B_2O_3 - TR_2O_3 114
3. Structure des verres B_2O_3 - TR_2O_3 115
B. Système B_2O_3 - Al_2O_3 - TR_2O_3 116
1. Formation d'un verre homogène dans le système ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3 116
2. Domaines de composition étudiés dans le ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3 117
3. Structure des verres B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3 117
C. Système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino-terreux) 119
1. Système B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) sans terres rares 119
1.1. Formation d'un verre homogène dans le système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) 119
1.2. Structure des verres du système B_2O_3 - M_2O
Anomalie du bore 120
2. Système B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 121
2. 1. Formation d'un verre homogène dans le système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 121
2. 2. Structure des verres du système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 121
III. LES TERRES RARES DANS LES VERRES BOROSILICATÉS 125
A. Système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - TR_2O_3 125
1. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O 125
2. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O - TR_2O_3 127
B. Système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3 130
1. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 130
1. 1. Structure des verres SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 130
1. 2. Etude des comportements respectifs des oxydes alcalin M_2O et alcalino-terreux M'O au sein du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O et/ou M'O - Al_2O_3 132
2. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3 133
2. 1. Modèle structural des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 133

- TR_2O_3 proposé par Li et al.
2. 2. Résultats de l'étude structurale de Li et al. sur des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3 135
2. 3. Comportement du zirconium dans ces verres 138
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5 139
V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 141

CHAPITRE 6. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES DIFFÉRENTES SÉRIES DE VERRES 144
I. ÉTUDE DES VERRES ÉTALONS 144
A. Informations sur la structure des verres étalons : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 144
1. Spectroscopie Raman 144
2. RMN ^{29}Si et ^{11}B 147
B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans les verres étalons : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 150
1. Absorption optique basse température (10 K) 150
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 154
II. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À POURCENTAGE VARIABLE EN NÉODYME : SÉRIE Ndx 158
A. Informations sur la structure des verres Ndx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 158
1. Spectroscopie Raman 158
2. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 160
2.1. Problèmes liés au paramagnétisme du néodyme 160
2.2. Etude RMN des verres (La-Nd)x 161
a. RMN ^{29}Si 161
b. RMN ^{27}Al 162
c. RMN ^{11}B 163
B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 164
1. Absorption optique 164
1.1. Absorption optique à température ambiante (300 K) Comparaison des spectres réalisés à 300 K et à 10 K 164
1.2. Absorption optique à basse température (~ 10 K) 164
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 165
C. Discussion 168
1. Verre Nd0 sans terres rares 168
2. Modifications induites sur la structure du verre par ajout de terres rares 169
3. Modifications induites sur l'environnement de la terre rare 170
4. Considérations sur le modèle de Li et la structure des verres Ndx 171
III. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À CARACTÈRE PERALCALIN / PERALUMINEUX VARIABLE : SÉRIE (Na-Al)Rx 173
A. Informations sur la structure des verres (Na-Al)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 173
1. Spectroscopie Raman 173
2. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 174
2.1. RMN ^{29}Si 174
2.2. RMN ^{27}Al 175
2.3. RMN ^{11}B 175
B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans les verres (Na-Al)Rx : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 176

1. Absorption optique basse température (10 K) 176
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 178
C. Discussion 179
IV. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À RAPPORT (Si / Al) VARIABLE : SÉRIE (Si-Al)Rx 182
A. Informations sur la structure des verres (Si-Al)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 182
1. Spectroscopie Raman 182
2. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 183
2.1. RMN ^{27}Al 183
2.2. RMN ^{11}B 184
B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans les verres (Si-Al)Rx : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 185
1. Absorption optique basse température (10 K) 185
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 186
C. Discussion 187
V. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À RAPPORT (Si / B) VARIABLE : SÉRIE (Si-B)Rx 189
A. Informations sur la structure des verres (Si-B)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 189
1. Spectroscopie Raman 189
2. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B 190
2.1. RMN ^{29}Si 190
2.2. RMN ^{27}Al 191
2.3. RMN ^{11}B 192
B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans les verres (Si-B)Rx : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 192
1. Absorption optique basse température (10 K) 192
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 193
C. Discussion 195
VI. ÉTUDE DU VERRE SANS CALCIUM 197
A. Informations sur la structure du verres sans calcium : Spectroscopie Raman 197
B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans le verre sans calcium : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 197
1. Absorption optique basse température (10 K) 197
2. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme 198
C. Discussion 199
VII. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6 201
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 203

Conclusion générale 204

ANNEXE 1. COMPLÉMENTS D'INFORMATIONS SUR LES DÉCHETS NUCLÉAIRES 208
ANNEXE 2. THÉORIES STRUCTURALES ET CINÉTIQUES SUR LES VERRES 216
ANNEXE 3. L'APATITE $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ 223
ANNEXE 4. PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES TERRES RARES 227
ANNEXE 5. DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES 231

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, plus des trois quarts de la quantité totale d'électricité produite en France est d'origine nucléaire, ce qui la place au premier rang mondial selon ce critère. La volonté de produire une majorité d'électricité nucléaire est un choix économique fait par la France dans les années 70, à la suite des chocs pétroliers, dans le but d'être énergétiquement indépendante.

L'électricité actuellement produite par l'utilisation d'un combustible UOX enrichi à 3,5 % en ^{235}U est de 33 GWj/t. Cette électricité est fournie par étapes de 11 GWj/t avec renouvellement d'un tiers du combustible (21,5 tonnes) à la fin de chaque étape, pour une durée totale du combustible en réacteur d'environ 3 ans. A l'issue de cette période, suite aux réactions nucléaires ayant eu lieu au sein du réacteur, la composition du combustible a changé (disparition d'une grande proportion des atomes fissiles (^{235}U notamment) et création de produits de fission et transuraniens (plutonium et actinides mineurs)). En outre, l'efficacité du combustible devenant de plus en plus limitée, le combustible usé est retiré du coeur du réacteur. La quantité de combustible usé produite en France est de l'ordre de **1200 tonnes par an.**

La stratégie actuellement adoptée en France et dans certains autres pays (Angleterre, Japon Russie…) consiste à retraiter ces barreaux de combustible usé afin d'en extraire l'uranium et le plutonium (formé à partir de l'uranium par capture neutronique) qui sont des composés énergétiquement valorisables. Les autres éléments (produits de fission et actinides mineurs) sont considérés comme des déchets ultimes, qu'il est nécessaire de confiner dans une matrice solide durable étant donnée la radiotoxicité à plus ou moins long terme de certains d'entre eux, afin de limiter autant que possible leur dispersion dans la biosphère. La solution actuelle consiste à stocker l'ensemble de ces radionucléides dans un verre alumino-boro-silicaté (verre R7T7), au centre de retraitement de La Hague.

Toutefois, à l'avenir, dans un souci de diminution des fréquences de renouvellement et de retraitement, de nouveaux combustibles à plus hauts taux de combustion sont envisagés en France (combustible 60 GWj/t, d'une durée en réacteur d'environ 5 ans). Les solutions de déchets à confiner seront alors plus riches en produits de fission et actinides mineurs que ne l'étaient celles issues du retraitement d'un combustible 33 GWj/t usé. Dans le but de minimiser le nombre de colis de verre par retraitement, il a été proposé de mettre au point une nouvelle composition vitreuse, capable de stocker un pourcentage de déchets plus important par conteneur de verre que l'actuel verre R7T7. En particulier, il lui sera demandé d'incorporer une quantité assez importante de lanthanides et d'actinides mineurs et de posséder, à long terme, d'excellentes propriétés de durabilité chimique et de tenue à l'auto-irradiation.

Parmi les différents systèmes verriers possibles, il apparaît que *les matrices vitreuses riches en terres rares* (aluminosilicates (LnSiAlO) et borosilicates (LaBS) de terres rares en particulier), récemment étudiées pour le confinement spécifique des actinides, possèdent de bonnes capacités d'accueil des lanthanides et actinides ainsi que d'excellentes propriétés de comportement à long terme. Toutefois, leur température d'élaboration trop élevée (T > 1450°C) constitue un critère rédhibitoire pour le choix de ces verres comme matrices de confinement pour cette étude (limitation de la température d'élaboration à 1300°C pour des raisons technologiques).

Le premier objectif de cette étude a donc été de mettre au point une nouvelle composition de verre riche en terre rare (taux de terres rares choisi : 16 % massiques TR_2O_3, TR = terres rares = La, Ce, Pr et Nd), répondant aux contraintes technologiques imposées suivantes :

- Capacité d'accueil de l'ensemble du spectre de déchets à des teneurs plus élevées que le verre actuel tout en gardant une bonne homogénéité.
- Température d'élaboration ≤ 1300°C.
- Viscosité ≤ 100 poises à la coulée.
- Température de transition vitreuse (T_g) supérieure à celle du verre R7T7 (en raison du taux de déchets et donc de radionucléides thermiques (^{90}Sr, ^{137}Cs) plus important au cœur du verre).
- Faible tendance à la cristallisation.
- Excellentes propriétés à long terme (excellent comportement face à l'altération par l'eau et bonne tenue à l'auto-irradiation).

Cette première étude a été réalisée en parallèle sur des verres de compositions complexes (composés d'une trentaine d'oxydes, au sein desquels les éléments radioactifs des solutions de déchets sont simulés par des éléments non radioactifs, possédant des propriétés physico-chimiques proches) et sur des verres simplifiés à dix oxydes du système : SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO – ZrO_2 – TR_2O_3 avec TR = La, Ce, Pr et Nd, incorporées à hauteur de 16 % massiques (6 % provenant des solutions de déchets et 10 % de la fritte de verre). Comme par la suite, seul le système simplifié a été étudié, cette première étude a également eu pour but de s'assurer de la validité de la simplification effectuée entre les deux systèmes de verres.

A l'issue de l'optimisation d'une composition de verre riche en terres rares, le deuxième objectif de cette étude a été d'étudier le verre sélectionné (verre A) en terme de tendance à la cristallisation et au niveau structural. En particulier, le but est de comprendre le rôle structural de la terre rare au sein du verre, de sonder son environnement local et d'étudier l'influence des autres constituants du verre (Si, B, Al, Na, Ca) sur celui-ci. Dans ce but, plusieurs séries de verres, dérivées du verre A, ont été élaborées avec une seule terre rare au lieu de quatre : le néodyme dans la plupart des cas (et le lanthane pour les études RMN) :

- Une série de verres à pourcentage variable en néodyme, pour étudier l'évolution de l'environnement de la terre rare en fonction de sa concentration et suivre le développement d'éventuels clusters Nd-Nd, en particulier au sein des verres fortement chargés en Nd_2O_3,
- Une série de verres à caractère peralcalin ou peralumineux variable, c'est-à-dire contenant un rapport $R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]$ variable, dans le but de comprendre l'influence du nombre d'atomes d'oxygène non pontants disponibles dans la matrice vitreuse sur l'environnement de la terre rare,
- Une série de verres présentant un rapport (Si / Al) variable,
- et une série de verres présentant un rapport (Si/B) variable, pour comprendre l'influence des éléments formateurs de réseau (Si, B et Al) sur l'environnement de la terre rare,
- Un verre au sein duquel la totalité du calcium a été substituée par du sodium, pour avoir une première approche des rôles respectifs de Na et Ca au sein du verre A.

Ces différentes séries de verres ont été étudiées au niveau structural à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation :

- Par spectroscopie Raman et par RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B dans le but d'obtenir des informations sur la structure globale du réseau vitreux et plus précisément sur l'environnement et la coordinence des formateurs de réseau.

- Par absorption optique basse température et par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme, pour sonder l'environnement local autour de la terre rare dans les différents verres.

Ce manuscrit est tout d'abord composé d'un premier chapitre introductif concernant les généralités sur le confinement des déchets nucléaires de haute activité et la description du contexte dans lequel s'inscrit cette étude. Le deuxième chapitre porte sur la recherche d'une nouvelle composition de verre riche en terre rare qui servira de base à notre étude. Le troisième chapitre est composé de trois volets relativement indépendants. Il présente d'une part les caractéristiques physico-chimiques du verre sélectionné, appelé Verre A, d'autre part, l'étude des quatre verres dérivés du Verre A contenant séparément les quatre terres rares différentes (La, Ce, Pr et Nd) et enfin, la présentation des différentes séries de verres élaborées, ne contenant plus qu'une seule terre rare, le néodyme. Le quatrième chapitre aborde la tendance des séries de verres à la cristallisation et l'influence des différents constituants du verre sur la nature et la quantité de phases cristallines formées. Le cinquième chapitre correspond à une revue de la littérature sur la structure des différents systèmes verriers d'oxydes contenant des terres rares (silicates, borates et borosilicates). L'accent est en particulier mis sur le rôle structural de la terre rare dans ces verres et sur la nature de son environnement en fonction de leur composition. Enfin, le sixième chapitre porte sur l'étude structurale des différentes séries de verres par spectroscopie Raman et RMN (^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B) d'une part et par absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme d'autre part.

<u>Précision</u> : Le chapitre bibliographique qui concerne la structure des systèmes verriers contenant des terres rares, n'est pas présenté au début du mémoire, mais a été placé juste avant le chapitre portant sur l'étude structurale des séries de verres (Chapitre 6) dans le but de faciliter la lecture.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ

CHAPITRE 1
GÉNÉRALITÉS SUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ

Actuellement, plus de 430 centrales nucléaires civiles existent dans le monde[1]. La France possède le deuxième plus grand parc de centrales nucléaires après les USA, avec 59 réacteurs en fonction dont 54 à eau ordinaire pressurisée (REP) (de plus amples informations sont données en Annexe 1). Ainsi, pour l'année 2002, la quantité totale d'électricité produite en France est à 78 % d'origine nucléaire.

A l'issue de l'utilisation du combustible en réacteur pour la production d'énergie électronucléaire, le combustible usé est composé majoritairement d'uranium et de plutonium, composés énergétiquement valorisables, et de déchets produits lors de la réaction de fission. La quantité de combustible usé produite en France est de l'ordre de 1200 tonnes par an[2]. Se pose alors la question du devenir du combustible usé. Aujourd'hui, deux politiques sont viables : le stockage direct ou le retraitement. La politique française prône le retraitement du combustible usé, essentiellement pour en extraire le plutonium et le réutiliser dans de nouveaux combustibles mixtes uranium – plutonium (Annexe 1).

Afin de mieux comprendre le cadre dans lequel s'inscrit notre étude, ce premier chapitre abordera des notions générales sur la production et la gestion actuelle des déchets nucléaires : nature du combustible, production d'électricité, nature des déchets nucléaires engendrés et solution mise en oeuvre pour leur confinement : la vitrification de l'ensemble des déchets dans le verre R7T7 de La Hague. Seront abordées dans un second temps les évolutions proposées pour le futur : l'utilisation de nouveaux combustibles à haut taux de combustion, avec présentation des nouveaux combustibles, des nouvelles solutions de déchets et de la solution adoptée pour leur confinement. Ce dernier aspect constitue la base de notre étude.

I. GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES

A. Le combustible : Fabrication, Utilisation et Retraitement du combustible usé

La majeure partie des centrales actuellement en état de fonctionnement en France possèdent des réacteurs à eau pressurisée (REP) dans lesquels la fission est provoquée par des neutrons thermiques ralentis par de l'eau ordinaire (qui sert également de fluide caloporteur) (Annexe 1). Les combustibles sont généralement constitués d'oxyde d'uranium $^{238}UO_2$ enrichi en ^{235}U à hauteur de 3,5 % dans les combustibles actuels contre 0,7 % à l'état naturel.

1. Les étapes de la fabrication du combustible nucléaire

La fabrication du combustible nucléaire est réalisée selon les étapes suivantes[3]:

- Tout d'abord, l'uranium minerai naturel est extrait des gisements à hauteur de 0,1 à 0,3 %. L'enrichissement naturel de l'oxyde d'uranium en ^{235}U est de 0,71 % atomique.
- Une étape de concentration et de purification de l'uranium du minerai par voie chimique donne ensuite lieu à un précipité de U_3O_8 ("Yellow cake") contenant 70 % d'uranium.
- Suit une étape de conversion de l'uranium (U_3O_8) sous forme de UF_6 réalisée par extraction au tributyle phosphate (TBP) dans l'acide nitrique suivie d'une étape de fluoration.

- Le gaz UF_6 est alors enrichi en ^{235}U par diffusion gazeuse (les isotopes ^{235}U et ^{238}U n'ayant pas la même vitesse de diffusion, il est possible de les séparer pour enrichir en ^{235}U). Pour produire 1 Kg d'uranium enrichi à 3,5 % en ^{235}U, 6,2 Kg d'uranium minerai naturel sont consommés, et 5,2 Kg d'uranium appauvri à 0,25 % en ^{235}U sont formés. Une part de l'uranium appauvri est réutilisée par la suite dans la préparation de combustibles MOX (Annexe 1).
- Après enrichissement, l'hexafluorure d'uranium UF_6 est à nouveau transformé en oxyde UO_2. La poudre obtenue est frittée puis placée sous forme de pastilles dans des gaines circulaires en zircaloy (alliage métallique à base de zirconium de 9,5 mm de diamètre et 3,66 m de hauteur pour les réacteurs de 900 MWe), appelées "crayons", eux-mêmes assemblés dans un réseau carré (contenant 264 crayons, soit 520 Kg de UO_2 pour les mêmes réacteurs) pour former le combustible nucléaire.

2. Combustion au sein du réacteur nucléaire et production d'énergie électronucléaire

2.1. La réaction de fission

La réaction de fission est la seule réaction nucléaire actuellement exploitée à l'échelle industrielle pour produire de l'énergie.

Dans les réacteurs nucléaires dits thermiques, la fission est provoquée par collision d'un noyau fissile avec un neutron thermique (neutron lent de 2 $km.s^{-1}$, d'énergie < 2 eV). Les noyaux fissiles sont des noyaux lourds possédant un nombre impair de neutrons comme ^{229}Th, $^{233,235}U$ ou $^{239,241}Pu$. Le seul noyau fissile existant à l'état naturel, permettant d'initier spontanément la réaction en chaîne de fission au sein du combustible, est ^{235}U.

Par réaction de fission, le noyau fissile se scinde en deux fragments plus légers de masses différentes, appelés **produits de fission**. Au cours de la fission sont également générés des neutrons rapides d'environ 2 MeV (~ 2,5 neutrons pour la fission d'un noyau ^{235}U) et des rayonnements (β, γ) :

- Le rayonnement α, très facilement absorbé par la matière (arrêté par une feuille de papier) et constitué de noyaux d'hélium $^{4}He^{2+}$. Il est essentiellement émis par les noyaux lourds de la famille des actinides.
- Le rayonnement β, plus pénétrant (stoppé par une vitre en verre ou une feuille d'aluminium), facilement dévié par un champ magnétique et constitué d'électrons (rayonnement β^-) ou de positons (rayonnement β^+). Les produits de fission radioactifs sont des émetteurs β^-.
- Le rayonnement γ constitué de photons X particulièrement durs, de haute énergie et très pénétrant (stoppé par quelques cm de plomb ou quelques dizaines de cm de béton) qui résulte de la désexcitation du noyau après désintégration α ou β.

Afin d'entretenir des réactions de fission en chaîne, les neutrons rapides émis après la fission sont ralentis jusqu'à l'état thermique (état pour lequel le rendement de fission est plus grand) par des chocs sur les noyaux d'une substance composée d'atomes légers qu'on appelle modérateur (eau ordinaire dans les REP). Parmi les nombreuses réactions de fission possibles pour ^{235}U, on peut citer :

$$^{1}n + {}^{235}U \rightarrow {}^{94}Sr + {}^{140}Xe + 2\ {}^{1}n$$

L'énergie produite par la réaction de fission (~ 190 MeV)[4] est essentiellement libérée sous forme d'énergie cinétique des produits de fission. Ceux-ci vont être ralentis extrêmement rapidement au sein du combustible nucléaire, provoquant son échauffement (et des dommages très importants le long de leurs parcours). Dans les centrales électronucléaires, cette chaleur est récupérée grâce à la circulation d'un fluide caloporteur (eau ordinaire pour les REP) et est utilisée pour produire de la vapeur d'eau et entraîner

une turbine puis un alternateur. Ainsi, la fission d'un gramme de ^{235}U produit autant d'énergie que la combustion de 2,8 tonnes de charbon.

Les neutrons engendrés lors d'une fission peuvent à leur tour produire une nouvelle fission. Cependant, toutes les collisions de neutrons avec les noyaux présents ne sont pas susceptibles de donner lieu à une capture fissile, d'autres réactions peuvent se produire[5] :

- L'absorption d'un neutron peut donner naissance à un simple noyau radioactif. Le neutron est perdu sans profit : c'est une capture stérile. Ces réactions de capture sont à l'origine de la création de tous les éléments transuraniens du combustible, dont notamment **les actinides mineurs**.
- L'absorption d'un neutron peut également mener à la formation d'un noyau fissile pouvant alors conduire à la production d'énergie sous l'impact d'un nouveau neutron. Le noyau initial est alors dit fertile. C'est le cas des noyaux lourds à nombre pair de neutrons comme ^{232}Th (naturel), $^{236,238}U$ (naturel), ^{238}Np, $^{240,242}Pu$, ^{242}Am. Ainsi, une réaction nucléaire importante consiste à former le noyau ^{239}Pu (noyau fissile) par capture neutronique de ^{238}U (noyau fertile), car la fission de ^{239}Pu contribue de façon importante à la production d'électricité à partir du combustible d'uranium.

$$^{238}U + {}^{1}n \longrightarrow {}^{239}U \xrightarrow{\beta^- (23,5\ min)} {}^{239}Np \xrightarrow{\beta^- (2,3\ j)} {}^{239}Pu$$

2.2. Cas du combustible UOX actuel

Pour le combustible UOX actuel enrichi à 3,5 % en ^{235}U, l'électricité totale produite est de 33 GWj/t. L'utilisation du combustible est constituée de trois paliers de chacun 11 GWj/t avec renouvellement d'un tiers du combustible (21,5 tonnes) à la fin de chaque étape, pour une durée totale du combustible en réacteur d'environ 3 ans.

A l'issue de cette période, suite aux réactions nucléaires ayant eu lieu au sein du réacteur, la composition du combustible a changé : disparition d'une grande proportion des atomes fissiles (^{235}U notamment) et création de produits de fission et transuraniens (plutonium et actinides mineurs). L'efficacité du combustible devient de plus en plus limitée et après 3 ans de fonctionnement, la quantité restante de ^{235}U n'est plus que de 0,9 % et 12 % atomique d'éléments étrangers ont été créés, selon les proportions indiquées Figure 1.

Le combustible usé est alors retiré du coeur du réacteur et entreposé sous l'eau d'une piscine de désactivation pendant trois ans, dans le but de laisser décroître la radioactivité de l'ensemble des éléments présents au sein du combustible usé. Cette première période est surtout bénéfique pour éliminer la radiotoxicité des éléments possédant une très faible période radioactive.

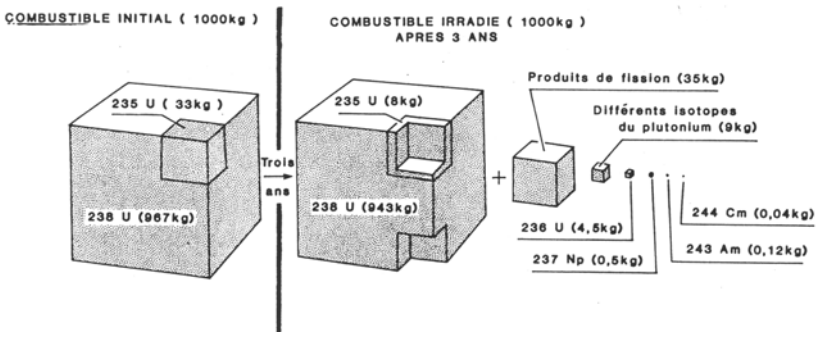


Figure 1. Evolution de la composition d'une tonne de combustible UOX actuel avant et après 3 ans d'utilisation dans un réacteur nucléaire à eau pressurisée[6].

3. Les étapes de retraitement du combustible usé

Après 3 ans d'entreposage, le combustible usé est retraité par extraction de l'uranium et du plutonium, matières énergétiquement valorisables, via le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). Ce procédé, mis au point en 1945 aux USA, est aujourd'hui utilisé dans toutes les usines de retraitement du monde, et en particulier par Cogema à l'usine de La Hague.

Dans ce procédé, les éléments combustibles sont cisaillés en tronçons de 25 à 35 mm de long et 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 (au degré d'oxydation VI) et le plutonium (au degré d'oxydation IV) sont alors sélectivement extraits du reste de la solution par un procédé d'extraction liquide - liquide utilisant une solution de tributyle phosphate (TBP). Une étape de dé-extraction réductrice permet ensuite de séparer l'uranium et le plutonium du solvant (très faible affinité du TBP pour le Pu(III))[7,8]. Le procédé PUREX permet de récupérer environ 99,9 % de l'uranium et du plutonium du combustible usé. A l'issue de ces étapes, l'uranium est obtenu sous forme de nitrate d'uranyle et le plutonium retransformé en PuO_2.

L'uranium extrait est par la suite stocké. C'est une matière valorisable, contenant encore 0,9 % de ^{235}U, qui n'est pas réutilisée pour l'instant car elle est enrichie en autres isotopes, en particulier en ^{234}U qui est un noyau neutrophage. Le plutonium extrait est réutilisé pour la préparation de nouveaux combustibles mixtes uranium – plutonium, appelés MOX (Annexe 1).

B. Les déchets nucléaires de haute activité

1. Nature et composition des solutions de déchets

A l'issue de l'extraction de l'uranium et du plutonium est isolé l'ensemble des déchets : d'une part, les fines insolubles dans l'acide nitrique, et d'autre part les solutions dites "de produits de fission", composées des produits de fission et actinides mineurs. Ces solutions de déchets sont entreposées un an en cuves de stockage avant d'être vitrifiées. Viennent s'adjoindre également des éléments "additionnels" provenant du rinçage alcalin des installations (effluents basiques : Na), de la dégradation des solvants (P) ou encore de la corrosion des appareillages en acier inoxydables (Fe, Ni, Cr).

Le spectre global de ces éléments est donc très large (plus de 40 éléments) (Tableau 1) dont la majorité n'est pas radioactive. Les principales familles de **produits de fission** sont constituées par les alcalins (Cs, Rb) et alcalino-terreux (Sr), les chalcogènes (Se, Te), les métaux nobles ou platinoïdes (Ru, Pd, Rh), les éléments de transition (Mo, Tc, Zr) et les lanthanides. Ces derniers constituent la famille la plus abondante, puisqu'ils représentent environ 30 % de la masse totale des produits de fission (soit environ 10 Kg par tonne d'uranium combustible). Notons également que la teneur des quatre premières terres rares (La, Ce, Pr et Nd) représentent environ 90 % de celle de l'ensemble des lanthanides (Tableau 1). Les **actinides mineurs** (Np, Am et Cm) qui doivent leur nom à leur très faible quantité, puisqu'ils ne représentent que 2 % de la masse des produits de fission (Tableau 1), sont des noyaux lourds essentiellement obtenus par captures neutroniques successives à partir des isotopes 235 et 238 de l'uranium et sont tous radioactifs. Parmi eux, on retrouve de très faibles quantités d'uranium et de plutonium qui n'ont pas été extraites par le procédé Purex.

Teneurs des oxydes en g/t d'U			
Produits de fission		Actinides	
SeO_2	77,04	UO_2	192,90
Rb_2O	385,06	NpO_2	473,30
SrO	988,24	PuO_2	7,10
Y_2O_3	587,15	AmO_2	363,94
ZrO_2	4870,98	CmO_2	28,71
MoO_3	5017,74		
TcO_2	1091,11	Eléments additionnels	
RuO_2	2846,43	Na_2O	13499,56
Rh	488,30	Fe_2O_3	8580,60
Pd	1245,40	NiO	1221,70
Ag_2O	82,35	Cr_2O_3	1490,73
CdO	89,03	P_2O_5	835,96
In_2O_3	1,80	ZrO_2	1350,90
SnO_2	64,99		
Sb_2O_3	12,57		
TeO_2	591,99		
Cs_2O	2804,76		
BaO	1750,69		
La_2O_3	1417,92		
Ce_2O_3	2747,58		
Pr_2O_3	1300,20		
Nd_2O_3	4672,37		
Pm_2O_3	79,62		
Sm_2O_3	923,30		
Eu_2O_3	151,80		
Gd_2O_3	87,74		
Tb_2O_3	2,16		
Dy_2O_3	1,04		

Tableau 1. Composition de l'ensemble des déchets produits par l'utilisation d'un combustible UOX de taux de combustion de 33 GWj/t à (3 + 1) ans après déchargement du réacteur[9].

2. *Radiotoxicité des déchets nucléaires*

Les produits de fission radioactifs sont tous des émetteurs β et la plupart sont aussi des émetteurs γ. Ils ont une radioactivité importante et une période courte ou moyenne pour la grande majorité d'entre eux. Les transuraniens sont des émetteurs α. Ils ont, pour la plupart d'entre eux, une longue période et une radiotoxicité souvent importante.

En terme de radioactivité, après trois ans d'entreposage du combustible irradié avant retraitement, les éléments radioactifs à vie courte ont été éliminés. Il ne subsiste que les produits de fission à vie moyenne dont les principaux sont : ^{144}Ce + Pr, ^{106}Ru + Rh, ^{60}Co, ^{90}Sr, ^{137}Cs, ou à vie longue (^{135}Cs, ^{99}Tc...) et les actinides (actinides mineurs + résidus non extraits d'uranium et de plutonium) (Tableau 2). Ainsi seuls les éléments nuisibles en terme de radiotoxicité à moyen et long terme sont à prendre en compte.

Le risque que font encourir ces éléments radioactifs à l'homme est apprécié par la notion de radiotoxicité potentielle : elle est basée d'une part sur l'évaluation de l'activité des déchets et d'autre part sur l'estimation des risques biologiques liés à leur danger d'ingestion. Elle est obtenue pour chaque radionucléide en multipliant l'activité par un facteur de dose tenant compte du métabolisme des

radionucléides dans l'organisme une fois ingérés ou inhalés, de la nature et de l'énergie des rayonnements émis et de la radiosensibilité des tissus.

Dans ce cas, on peut noter qu'à taux de désintégration égal, les corps radioactifs α (transuraniens) sont beaucoup plus radiotoxiques que les corps radioactifs β^- (produits de fission). Il s'ensuit qu'à long terme le principal problème posé par les déchets nucléaires en terme de radiotoxicité potentielle concerne les transuraniens.

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

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

Sans retraitement du combustible usé (Figure 2), il faut attendre près de 200 000 ans pour que l'ensemble du combustible usé ait retrouvé la radiotoxicité de l'uranium minerai naturel qu'il a fallu extraire pour fabriquer ce combustible, sachant que la radiotoxicité du combustible est principalement induite par le plutonium. En effet, à partir d'un temps de refroidissement de 300 ans, la radiotoxicité potentielle des produits de fission devient négligeable et au-delà d'une période de 2000 ans, celle des actinides mineurs également.

Dans les cas où le combustible est retraité (plutonium et uranium extraits), la radiotoxicité à long terme des solutions de produits de fission est alors très largement dominée par les actinides mineurs et leurs descendants. Pour un combustible UOX actuel, au-delà de 500 ans, la contribution des émetteurs α à la radioactivité des déchets issus du retraitement du combustible usé représente plus de 93 % de la radioactivité totale. Globalement, les propriétés de la matrice de confinement de l'ensemble de ces déchets ne doivent pas être modifiées sur une période d'au moins 2000 ans.

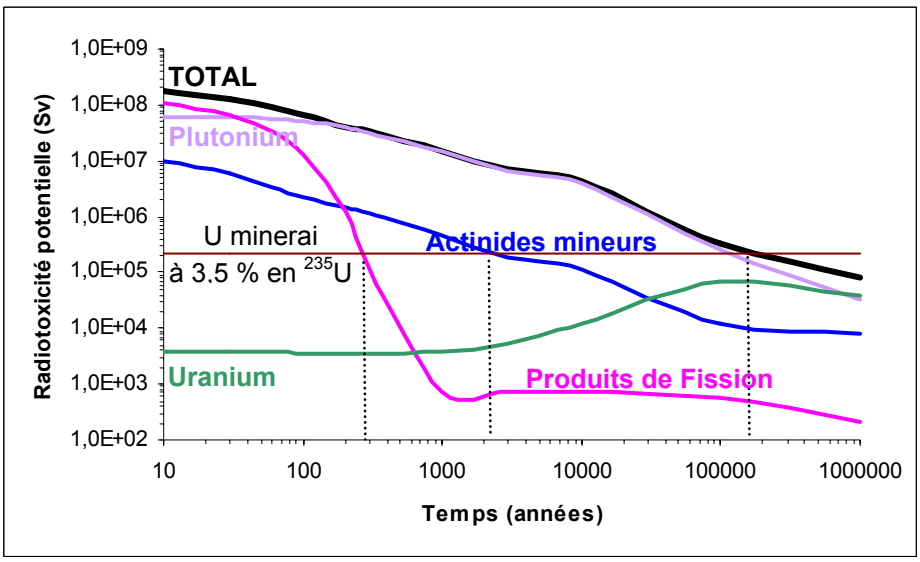


Figure 2. Evolution de la radiotoxicité potentielle totale et due aux différentes familles d'éléments radioactifs exprimée en Sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli) d'un combustible usé UOX actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ^{235}U). Comparaison à la radiotoxicité potentielle du minerai d'uranium initial enrichi à 3,5 % en ^{235}U.

C. Solution adoptée pour le confinement de l'ensemble des déchets : Le verre R7T7

Après concentration et entreposage dans des cuves de stockage pendant un an, les solutions de produits de fission et "fines de cisaillage" doivent être conditionnées dans une matrice durable. En effet, du fait de leur caractère liquide, ces solutions ne peuvent être entreposées en l'état sans risque de fuite à long terme et de dispersion dans la biosphère. Les conditionner dans une matrice solide permet d'assurer la sûreté du stockage.

1. Avantages du verre comme matrice de confinement des déchets nucléaires

Les objectifs du conditionnement sont multiples. Il s'agit de mettre le déchet initialement liquide (solutions de produits de fission) sous une forme solide (évitant ainsi tout risque de fuite), compacte (réduction de volume facilitant le stockage et diminuant son coût), stable, monolithique (réduction de la surface accessible vis à vis des agents externes d'agression), stable et confinante (excellente durabilité chimique), susceptible de ne relâcher les radionucléides qu'elle contient qu'en de faibles quantités dans son voisinage, acceptables quelles que soient les circonstances. Elle aboutit également à la production d'un colis facilitant la manutention et le transport des déchets.

De tous les procédés de solidification, la vitrification est de loin celui qui a fait l'objet des travaux les plus approfondis et il est le seul qui ait jusqu'à maintenant débouché sur le plan industriel. Ainsi, dans le monde, les matrices de confinement des déchets de haute activité les plus développées à l'échelle industrielle concernent les verres borosilicatés (seuls les Russes se sont orientés vers l'emploi de verres de phosphate).

Les verres présentent en général des qualités intéressantes de confinement dues à leur aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission, à leur homogénéité, à leur faible porosité et à leur souplesse d'adaptation aux différences de composition des solutions de produits de fission (fluctuations suivant le combustible usagé).

Des recherches menées sur les céramiques comme matrices de confinement de l'ensemble des déchets de haute activité ont mis en évidence la difficulté d'incorporation dans le réseau cristallin de tous les éléments présents dans les solutions, et l'apparition en outre de nombreuses phases parasites. Par ailleurs, la technologie de fabrication de ces matériaux est d'une approche plus difficile que celle relative aux verres, et difficilement transposable à l'échelle industrielle.

2. *Procédé industriel de vitrification (AVM / AVH) du verre R7T7*

En France, les laboratoires du CEA ont travaillé sur des compositions verrières et une technique d'élaboration adaptée qui ont abouti depuis plus d'une vingtaine d'années à la production industrielle d'un verre borosilicaté à l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM, démarré en 1978) apte au confinement des solutions de PF de la filière graphite-gaz. Ce procédé a ensuite été transposé à l'atelier de vitrification de la Hague (AVH) pour le confinement des solutions "Eau légère" (filière REP). Le nom de ce verre, verre R7T7, est né de la juxtaposition du nom des deux ateliers de vitrification de la Hague R7 (démarré en 1989) et T7 (démarré en 1991).

Le procédé AVH (ou AVM) est un procédé de vitrification en continu des solutions de produits de fission basé sur la séparation des étapes d'évaporation et de calcination d'une part, et de vitrification d'autre part (Figure 3). Avant introduction dans le calcinateur, les solutions de "fines de cisaillage" et de produits de fission sont mélangées. L'ensemble est alors chauffé et décomposé au sein d'un calcinateur métallique rotatif chauffé vers 500°C qui permet la décomposition de la majeure partie des éléments (nitrates) en oxyde. Lors de cette étape, une adjonction de nitrate d'aluminium (~ 4720 g/t d'U d'équivalent Al_2O_3) est nécessaire dans le procédé pour éviter la fusion et l'agglomération de nitrates à bas point de fusion dans le calcinateur. Le calcinat obtenu, qui ne peut être considéré en soi comme un matériau de confinement, est transféré par gravité dans un four électrique de fusion alimenté parallèlement en fritte de verre. La fritte de verre est un verre primaire borosilicaté (sous forme de lamelles) contenant les oxydes nécessaires à l'obtention du verre R7T7 et absents de la composition des déchets tels que les oxydes formateurs SiO_2 et B_2O_3. Le verre est élaboré à 1100°C par chauffage à induction indirecte moyenne fréquence (chauffage par induction directe des parois du four en inconel). Le four possède en sa partie inférieure une vanne thermique qui est ouverte toutes les huit heures (durée d'alimentation du verre) pour évacuer le verre en fusion (coulée de 200 Kg de verre en moins d'une demi-heure). Le verre est coulé dans un conteneur cylindrique en acier inoxydable (43 cm de diamètre et 1,10 m de hauteur de coulée) dont les propriétés thermomécaniques sont assurées jusqu'à une température de 1200°C au sein du conteneur. Après remplissage, un couvercle est posé et soudé. L'ensemble constitué du verre et du conteneur forme ce que l'on appelle le colis de déchet. Le procédé de vitrification permet d'obtenir un facteur de réduction volumique du colis par rapport à la solution initiale de produits de fission d'environ 6.

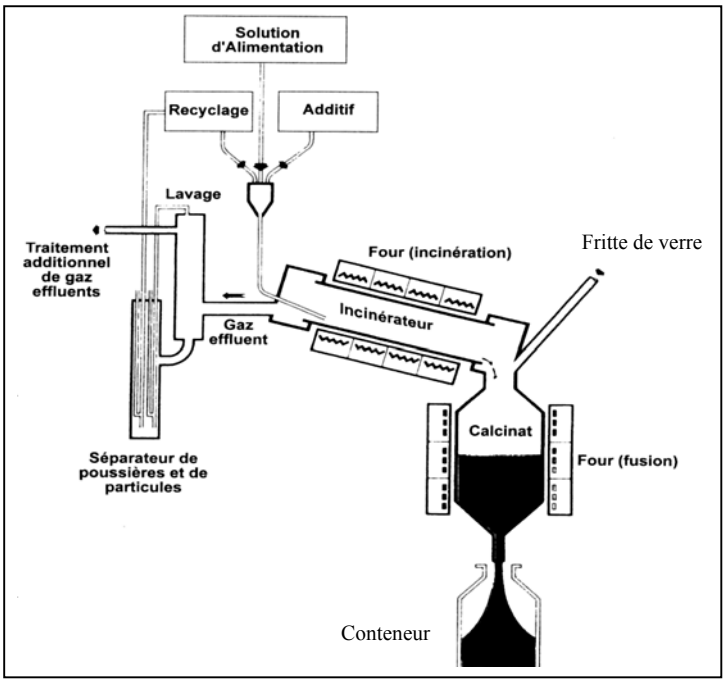


Figure 3. Schéma de principe d'une installation de vitrification fonctionnant suivant le procédé AVM ou AVH[10].

Après vitrification, les colis sont entreposés dans des puits disposés à une dizaine de mètres de profondeur pour une période estimée à une cinquantaine d'années. Cet entreposage permet le refroidissement des verres par circulation forcée d'air grâce à des ventilateurs jusqu'à ce que la puissance calorifique dégagée soit compatible avec la mise en stockage définitif dans des formations géologiques profondes.

3. *Performances requises et contraintes technologiques*

Un verre nucléaire doit obéir à un nombre important de contraintes :

- Tout d'abord, le matériau recherché doit posséder la capacité d'accueillir l'ensemble des déchets à confiner en garantissant une bonne homogénéité du verre.
- Il doit également posséder une bonne stabilité thermique (faible tendance à la cristallisation). En effet, le verre, matériau métastable, peut cristalliser si les conditions thermiques sont favorables au refroidissement du colis de verre ou lors de l'échauffement du verre provoqué par la décroissance radioactive de noyaux thermiques comme ^{90}Sr ou ^{137}Cs. C'est pourquoi, pour éviter ce phénomène, il est impératif d'avoir une température au coeur du colis inférieure à T_g (température de transition vitreuse). Pour l'application visée, la formation d'une phase cristalline au sein du verre est à éviter pour les raisons suivantes :
    - Contrôle difficile de la proportion de cristaux formés.
    - Possibilité d'amorphisation de la phase cristalline à long terme en particulier sous l'effet de la décroissance radioactive des actinides mineurs, provoquant des gonflements et fractures au sein du verre (augmentation de la surface spécifique).
    - Risque d'appauvrissement significatif du verre en éléments constitutifs de la phase vitreuse, changeant ainsi les propriétés du verre (de durabilité chimique par exemple).
- Egalement, les propriétés de ce verre doivent être garanties à long terme (un bon comportement vis-à-vis de l'altération par l'eau et une bonne tenue à l'auto-irradiation). En particulier, il faudra éviter que

sous l'effet des irradiations (α, β, γ) internes, la durabilité chimique de la matrice soit significativement dégradée.

Enfin, il doit satisfaire aux diverses contraintes technologiques imposées par le procédé de vitrification :

- La température d'élaboration du verre est de 1100°C. Cette limitation est imposée d'une part par la volatilité élevée de l'oxyde de ruthénium et dans une moindre mesure de celle du césium, cela pour ne pas trop compliquer le traitement des gaz et garantir des rejets bien inférieurs aux seuils autorisés. D'autre part, cette limitation est également imposée par la tenue du four métallique en inconel (à plus haute température, la durée de vie des fours est fortement réduite).
- La viscosité du verre ne doit pas dépasser 200 poises à 1100°C, sinon le verre est trop visqueux à la coulée.
- La corrosion des fours métalliques (en inconel) qui limite l'introduction d'oxydes comme P_2O_5, ZnO ou Li_2O dans la composition du verre.

4. Composition du verre R7T7

Pour le confinement des déchets issus du retraitement du combustible "33 GWj/t", les recherches ont abouti à un verre alumino-boro-silicate de sodium (Verre R7T7 de l'usine de La Hague) dont la composition est indiquée ci-dessous (Tableau 3).

Oxyde	% massique
SiO_2	45,12
B_2O_3	13,92
Al_2O_3	4,92
Na_2O	10,06
CaO	4,01
Fe_2O_3	2,98
NiO	0,42
Cr_2O_3	0,52
P_2O_5	0,29
ZrO_2	1,01
Li_2O	1,96
ZnO	2,49
Platinoïdes (RuO_2 + Rh + Pd)	1,59
Oxydes de produits de fission (hors platinoïdes)	10,34
Oxydes d'actinides	0,37

Tableau 3. Composition massique du verre R7T7 destiné au confinement des solutions de produits de fission issues du retraitement d'un combustible UOX actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ^{235}U).

Ce verre d'oxydes renferme une trentaine d'éléments. Il est composé d'une part par la "fritte de verre" borosilicatée et d'autre part par l'ensemble des déchets. Les éléments constitutifs de la fritte de verre (nature des éléments et quantité) ont été introduits en fonction de leur rôle structural dans le verre et de leur aptitude à la vitrification (de plus amples détails sur le rôle de chaque oxyde au sein du verre sont donnés en Annexe 2). Les caractéristiques des principaux oxydes du verre R7T7 sont les suivantes :

- Le silicium, l'aluminium et le bore sont introduits en tant que formateurs de réseau. Le rôle du bore est double, puisqu'il est également un agent fluidifiant, permettant d'abaisser le point de fusion du verre et de diminuer la viscosité lors de la fusion.

- Les alcalins et alcalino-terreux, éléments modificateurs de réseau sont également des agents fluidifiants. De plus, l'introduction de CaO dans le verre améliore la durabilité chimique de celui-ci.
- Le zirconium est introduit d'une part en tant que produit de fission et en tant qu'élément des gaines de combustible (zircaloy) (Tableau 1). Il confère également au verre une amélioration de la durabilité à long terme en raison de la très faible solubilité de ZrO_2 dans l'eau.
- Les éléments de corrosion comme le nickel et surtout le fer sont généralement bien incorporés dans les réseaux silicatés, à l'inverse du chrome qui provoque des cristallisations au refroidissement du verre sous forme d'oxydes mixtes (spinelles).
- Le molybdène, qui est un produit de fission abondant (Tableau 1) mais non radioactif, s'intègre assez mal dans les réseaux silicatés et provoque à la fusion des phénomènes de séparation de phase[11].
- Le zinc est introduit dans la fritte de verre pour augmenter la durabilité chimique de celui-ci, et également pour aider l'incorporation de certains éléments comme le molybdène[12,13].
- Les platinoïdes, lorsqu'ils sont introduits sous forme métallique, sont insolubles dans le verre et peuvent constituer des centres de nucléation hétérogène[11]. Ces derniers induisent en outre des modifications au niveau du comportement rhéologique de la fonte et conduisent à une augmentation de sa viscosité.

La quantité moyenne de déchets incorporés dans le verre R7T7 est de 12,7 % massiques. Des études réalisées sur le verre R7T7 de référence (Tableau 3) ont montré que celui- ci pouvait accepter un pourcentage de déchets plus important que la valeur nominale de 12,7 % sans dégradations de ses propriétés (jusqu'à 18,5 % massiques).

5. *Caractéristiques physico-chimiques du verre R7T7*

Les caractéristiques physico-chimiques utiles à la description d'un verre sont les suivantes:

- Température d'élaboration : 1100°C pour le verre R7T7.
- Homogénéité du verre : le verre R7T7 est amorphe (hormis de très faibles quantités de platinoïdes cristallisés), fortement coloré dû à la présence de nombreux éléments absorbant dans le visible, et bien homogène (absence de démixtion).
- Température de transition vitreuse (T_g) : T_g (verre R7T7) = 515°C. Sachant que la température au coeur du colis (24 h après coulée du verre) est d'environ 400°C, on a bien T_g (verre R7T7) > T(coeur du colis).
- Viscosité du verre en fonction de la température : la viscosité du verre R7T7 à 1100°C est de 87 poises (valeur en accord avec les contraintes technologiques vues précédemment) (Annexe 5).
- Stabilité thermique (tendance à la cristallisation, nature et proportion des phases formées) : Le verre R7T7 possède une très faible tendance à la cristallisation[14]. La proportion de phases cristallines susceptibles de se former au sein du verre (pour un traitement thermique de 100 heures à 780°C) n'excède pas quelques pourcents volumiques[14]. La nature de ces phases est multiple : $CaMoO_4$ (powellite), susceptible de se former entre 630 et 880°C, CeO_2 entre 750 et 900°C, $ZnCr_2O_4$ (chromite) entre 750 et 1200°C, $NaAlSi_3O_8$ (albite) entre 690 et 870°C et des cristaux de silicophosphates entre 690 et 870°C. En outre, il a été montré qu'en cours de stockage sur de très longues périodes, la proportion de phases cristallines susceptibles de se former est très faible et ne peut excéder 3,4 % massiques dans le verre[14].

- Durabilité chimique (tests de lixiviation en soxhlet ou en conditions saturantes) (Annexe 5): Le verre R7T7 est caractérisé par une très bonne résistance à la lixiviation : son altération par l'eau voit la formation rapide en surface d'une couche protectrice dans une certaine gamme de pH (appelée pellicule d'altération) issue de la recondensation de certains éléments (silicium, métaux de transition, terres rares et actinides) à la surface du verre. Le développement de cette pellicule d'altération limite l'accès de l'eau au verre sain (chute de la vitesse d'altération de 2 à 4 ordres de grandeurs) et réduit considérablement le flux d'activité relâché à long terme par effet de piégeage de certains radionucléides. La vitesse initiale de lixiviation V_0 est de 2 $m^2/g/j$ à 100°C pour le traceur bore et V_r de 4 10^{-3} $g/m^2/j$.
- Tenue à l'auto-irradiation : Le verre R7T7 possède une excellente tenue à l'auto-irradiation (gonflement inférieur à 0,6 % avec une redistribution des modificateurs de réseau au voisinage des cascades de collisions des noyaux de reculs issus des désintégrations α).

6. *Etudes réalisées sur le verre R7T7*

De nombreuses études ont été réalisées sur le verre R7T7 appelé également "SON68" dans lequel tous les éléments radioactifs du verre R7T7 ont été simulés par des équivalents inactifs[11,12,14,15,16]. Des études ont également été menées sur le verre "CE57" contenant les 8 oxydes de la fritte du verre R7T7[16].

A l'aide de l'ensemble de ces travaux, une caractérisation du verre R7T7 a été réalisée. En effet, à la fois les problèmes d'incorporation et de solubilité d'éléments tels que les platinoïdes ou le molybdène[11] ou encore les actinides mineurs[16], les problèmes de stabilité thermique du verre[14], les mécanismes de volatilité au cours de l'élaboration[17], mais aussi le comportement à long terme du verre[15]... ont été étudiés en essayant chaque fois d'effectuer des relations structure – propriétés et acquérir ainsi une connaissance approfondie du verre.

II. NOUVEAUX COMBUSTIBLES À HAUT TAUX DE COMBUSTION

Le combustible UOX actuel, enrichi à 3,5 % en ^{235}U, délivre une énergie de 33 GWj/t. Sa durée en réacteur est d'environ 3 ans avec renouvellement d'un tiers du combustible chaque année.

A l'avenir, dans un souci de diminution des fréquences de renouvellement et de retraitement, de nouveaux combustibles à plus hauts taux de combustion sont envisagés en France.

A. Nature des nouveaux combustibles

Ces combustibles "à haut taux de combustion" seront davantage enrichis en ^{235}U que le combustible UOX actuel (4,9 % en ^{235}U par rapport à 3,5 %) de manière à produire une quantité globale d'énergie électronucléaire plus importante que celle du combustible UOX actuel (60 GWj/t par rapport à 33 GWj/t), mais avec une puissance égale (énergie produite par unité de temps par la centrale) (Tableau 4).

Combustible	**UOX actuel**	**UOX à haut taux de combustion**
Enrichissement en ^{235}U	3,5 %	4,9 %
Taux de combustion	33 GWj/t	60 GWj/t
Durée en réacteur	3 ans	~ 5 ans
Retraitement à	3 ans	5 ans
Vitrification à	4 ans	6 ans
Composition du combustible usé avant retraitement	955 Kg U 10 Kg Pu **0,6 Kg AM** **34 Kg PF**	924 Kg U 13 Kg Pu **1,8 Kg AM** **61 Kg PF**

Tableau 4. Comparaison d'un combustible UOX actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ^{235}U) et d'un combustible à haut taux de combustion (60 GWj/t, enrichi à 4,9 % en ^{235}U), avec AM : Actinides mineurs et PF : Produits de Fission.

L'utilisation de ce nouveau combustible sera constituée de quatre paliers de chacun 15 GWj/t avec renouvellement d'un quart du combustible à la fin de chaque étape, pour une durée totale du combustible en réacteur d'environ 5 ans. Le renouvellement du combustible usé et donc les procédés de retraitements seront moins fréquents qu'ils ne le sont pour le combustible actuel.

A l'issue de la période d'utilisation du combustible, une proportion plus importante de déchets aura été créée au sein du réacteur (Tableau 4).

B. Composition des nouvelles solutions de déchets

1. Composition des nouvelles solutions de déchets

Après retraitement du combustible usé (extraction de l'uranium et du plutonium via le procédé PUREX), de nouvelles solutions de déchets seront isolées (Tableau 5). Ces compositions de déchets ont été obtenues par un programme de simulation. Au sein de ces nouvelles solutions de déchets :

- La quantité de produits de fission (PF) créée sera augmentée proportionnellement avec le taux de combustion (Tableau 4) (pour le combustible actuel, environ 34 Kg de PF sont produits, et pour le nouveau, 61 Kg (= 34 Kg x 60 GWj/t / 33 GWj/t) de PF).
- La nouvelle quantité d'actinides mineurs (AM) (Am, Cm, Np) engendrée sera de 1,8 Kg (en éléments) (Tableau 4). Une augmentation linéaire de la proportion de déchets avec le taux de combustion aurait conduit à une production de 0,6 Kg x 60 GWj/t / 33 GWj/t = 1,1 (≠ 1,8) Kg de AM. Les nouvelles

solutions de déchets seront donc enrichies en actinides mineurs d'un facteur 3 au lieu d'un facteur (60 / 33) = 1,8.

Teneurs des **oxydes** en g/t d'U			
Produits de fission		Actinides	
SeO_2	136	UO_2	188,7
Rb_2O	672.3	NpO_2	1038
SrO	1639	PuO_2	14,41
Y_2O_3	1015	AmO_2	892,3
ZrO_2	8645	CmO_2	150,7
MoO_3	8993		
TcO_2	1860	Eléments additionnels	
RuO_2	5323	Na_2O	15116,9
Rh	739,8	Fe_2O_3	8590,60
Pd	2667	NiO	1221,70
Ag_2O	138,6	Cr_2O_3	1490,73
CdO	215,9	P_2O_5	1519,93
In_2O_3	2,44	ZrO_2	1350,90
SnO_2	123,6		
Sb_2O_3	20,51		
TeO_2	1083		
Cs_2O	4837		
BaO	3543		
La_2O_3	2523		
Ce_2O_3	4921		
Pr_2O_3	2309		
Nd_2O_3	8429		
Pm_2O_3	53,06		
Sm_2O_3	1583		
Eu_2O_3	318,5		
Gd_2O_3	329,6		
Tb_2O_3	4,17		
Dy_2O_3	2,4		

Tableau 5. Composition des solutions de déchets produites par l'utilisation d'un combustible à haut taux de combustion (60 GWj/t) à (5 + 1) ans après déchargement du réacteur, obtenus par un programme de simulation.

2. *Radiotoxicité des nouveaux déchets*

Le combustible "60 GWj/t" usé contient une quantité totale de déchets plus importante que le combustible "33 GWj/t" usé.

Malgré tout, l'augmentation de la quantité de produits de fission étant proportionnelle aux taux de combustion des deux combustibles "33 GWj/t" et "60 GWj/t", les temps de décroissance de la radiotoxicité potentielle des produits de fission sont similaires dans les deux cas (si l'on considère la radiotoxicité de l'uranium minerai naturel nécessaire pour enrichir le combustible respectivement à 3,5 % et 4,9 % en ^{235}U) (Figure 4). Durant les premières décennies, la radiotoxicité est principalement induite par les produits de fission. Pour des temps plus longs, le plutonium et les actinides mineurs sont la principale source de radiotoxicité. Ainsi, dans un verre, il faudra un peu plus de 10 000 ans pour que l'on retrouve la radiotoxicité de l'uranium minerai naturel contre 100 000 ans dans le cas du combustible usé non retraité.

Globalement, il faut que les propriétés de la matrice de confinement ne soient pas modifiées sur une période d'au moins 10 000 ans.

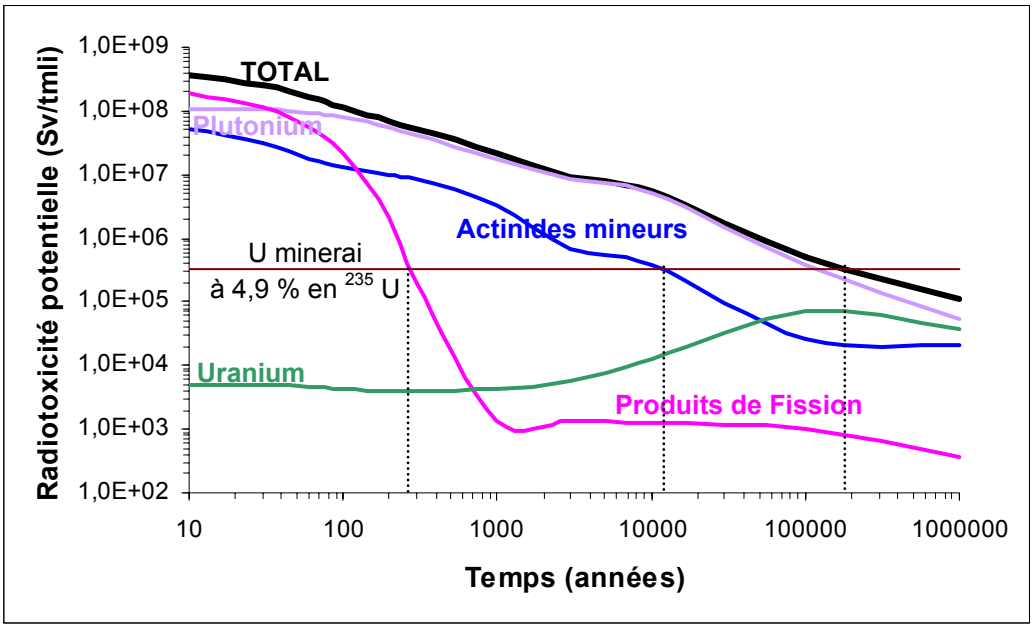


Figure 4. Evolution de la radiotoxicité potentielle exprimée en Sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli) d'un combustible à haut taux de combustion (60 GWj/t, enrichi à 4,9 % en ^{235}U). Comparaison à la radiotoxicité potentielle du minerai d'uranium initial enrichi à 4,9 % en ^{235}U.

C. Nécessité de mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement

1. Pourquoi une nouvelle matrice vitreuse ?

A l'issue du retraitement d'un combustible "60 GWj/t" usé, les solutions de déchets à confiner sont plus riches en produits de fission et actinides mineurs que ne l'étaient celles issues du retraitement d'un combustible "33 GWj/t" usé.

En diluant ces nouvelles solutions de déchets pour les ramener à des concentrations approximativement égales en produits de fission à celles des solutions "actuelles" (correspondant au combustible "33 GWj/t"), il pourrait être envisagé de les confiner dans la matrice vitreuse actuellement utilisée : le verre R7T7. Malgré tout, le verre formé serait davantage enrichi en actinides mineurs (dû à son plus fort enrichissement au sein du combustible usé). Ces radionucléides étant les plus radiotoxiques à long terme dans le verre, il serait indispensable de réaliser de nouvelles études sur le verre R7T7 pour s'assurer que ses propriétés ne soient pas modifiées par de telles augmentations de taux d'incorporation en actinides mineurs (valeurs actuelles d'incorporation de déchets déjà élevées) et vérifier également que l'altération du verre ne soit que minime sur une période d'au moins 10 000 ans (Figure 4).

Egalement, le fait de diluer ces solutions mènerait à la fabrication d'un nombre important de colis de verre par retraitement.

Le but est, à terme, d'incorporer dans un verre un pourcentage de déchets plus important par conteneur, de sorte que le nombre de colis de verre formés par retraitement ne soit augmenté que d'environ 15 % par rapport au nombre actuel de colis (en considérant un colis de verre R7T7 contenant 16,5 % massiques de déchets (les détails techniques sont donnés dans le Chapitre 2 / II / A).

Pour satisfaire à cette contrainte, la valeur **moyenne** de déchets ciblée est de **17,2 % massiques** (à comparer à la **valeur moyenne du verre R7T7 de référence de 12,7 % massiques**).

De plus, une nouvelle technologie d'élaboration des verres par fusion en "creuset froid" a récemment été mise au point au niveau industriel pour l'élaboration des verres nucléaires. Cette technique de chauffage par induction directe permet d'atteindre des températures de fusion des verres de l'ordre de 2000°C (contre 1100°C pour un four en inconel intervenant dans le procédé actuel de fusion par induction indirecte) sans dégradation du creuset froid. Comme le taux d'incorporation des déchets augmente avec la température d'élaboration des verres[16], des matrices vitreuses fusibles à plus haute température que le verre R7T7 pourraient être envisagées.

Pour l'ensemble de ces raisons, il a été proposé de rechercher et d'étudier une nouvelle matrice vitreuse, capable à la fois d'incorporer une proportion importante de déchets et possédant d'excellentes propriétés de durabilité chimique.

2. *Contraintes imposées pour la mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement*

La nouvelle matrice vitreuse recherchée pour confiner l'ensemble des déchets de haute activité produits par l'utilisation d'un combustible "60 GWj/t" doit répondre aux contraintes suivantes :

- Tout d'abord le nouveau verre doit être capable d'accueillir l'ensemble du spectre de déchets à des teneurs plus élevées que le verre actuel tout en gardant une bonne homogénéité.
- Sa température de transition vitreuse (T_g) doit être supérieure à celle du verre R7T7. En effet, le taux de déchets incorporés dans le nouveau verre étant plus important, la chaleur libérée au sein du verre par les radionucléides thermiques (^{90}Sr ou ^{137}Cs) sera plus importante. Cependant, l'augmentation de température induite dans le verre par ce phénomène ne doit pas dépasser T_g au risque de provoquer d'éventuels phénomènes de cristallisation.
- Il doit également posséder une faible tendance à la cristallisation, comme l'ensemble des verres nucléaires, cela afin de se prémunir en particulier des risques de formation de cristaux au cours du refroidissement de la fonte.
- Les propriétés de ce verre doivent être garanties à long terme (excellent comportement face à l'altération par l'eau et une bonne tenue à l'auto-irradiation).

Le verre recherché doit aussi satisfaire à diverses contraintes technologiques imposées par le procédé de vitrification[9] :

- La température d'élaboration du verre ne doit pas excéder 1300°C. Ceci représente une nette augmentation de température par rapport à la température d'élaboration du verre actuel permise grâce à l'emploi du creuset froid pour sa synthèse. De plus, limiter cette température à 1300°C empêchera une trop forte volatilisation de certains produits de fission (oxydes de ruthénium et césium).
- La viscosité du verre ne doit pas dépasser une centaine de poises à la coulée.

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

Ce premier chapitre a traité les caractéristiques générales de la gestion actuelle des déchets nucléaires de haute activité et des évolutions prévues dans ce domaine pour l'avenir.

En France, la politique de gestion des déchets nucléaires prône le retraitement du combustible usé en extrayant l'uranium et le plutonium de l'ensemble des déchets produits. Le plutonium retraité est alors revalorisé dans de nouveaux combustibles mixtes uranium appauvri – plutonium (combustibles MOX) et l'uranium issu du retraitement est stocké de manière préventive.

Les solutions de déchets, composées des produits de fission, actinides mineurs et éléments additionnels sont aujourd'hui confinées dans une matrice vitreuse : le verre R7T7. Ce verre, ayant fait l'objet d'un grand nombre d'études, obéit parfaitement à l'ensemble des contraintes requises pour une bonne matrice de confinement de déchets nucléaires et à l'ensemble des contraintes technologiques imposées par le procédé de vitrification. Le taux d'incorporation moyen de déchets dans le verre R7T7 (milieu de bornes) est de 12,7 % massiques.

A l'avenir, il est prévu d'utiliser en réacteur des combustibles à haut taux de combustion (combustible "60 GWj/t", enrichi à 4,9 % en ^{235}U au lieu d'un combustible "33 GWj/t", enrichi à 3,5 % en ^{235}U actuellement) dans le but de diminuer à la fois la fréquence de renouvellement du combustible en réacteur et du retraitement des combustibles usés. L'emploi de ces nouveaux combustibles va conduire à une augmentation de la quantité de déchets produite (augmentation proportionnelle de la quantité de produits de fission mais léger enrichissement en actinides mineurs). Dans une volonté de réduction du nombre de colis de verres formés, il est envisagé d'incorporer un pourcentage de déchets plus important par conteneur de verre qu'actuellement. Dans ce cadre, le verre R7T7 n'est plus une matrice optimale, et une nouvelle composition vitreuse doit être recherchée, répondant à un cahier des charges bien précis (capacité d'accueil de l'ensemble du spectre de déchets, température d'élaboration n'excédant pas 1300°C, viscosité du verre à la coulée inférieure à une centaine de poises, température de transition vitreuse élevée, faible tendance à la cristallisation, excellentes durabilité chimique et tenue à l'auto irradiation).

La recherche et l'étude d'une nouvelle composition de verre capable de confiner ces nouveaux déchets de haute activité constituent l'objet de notre étude.

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J-L. Vignes, dans *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7ème édition, Ed. J-L. Vignes, G. André, F. Kapala, Société Française de Chimie (1998) 315.
[2] J.-P. Schapira, *La Recherche* **301** (1997) 65.
[3] J-P. Schapira, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 181.
[4] H. Nifenecker, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 37.
[5] M. Salvatores, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 25.
[6] J. Teillac, dans *Les déchets nucléaires*, collection *Que sais-je?*, PUF (1988).
[7] B. Boullis, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 69.
[8] C. Madic, *L'Actualité Chimique* (mai 1999) 4.
[9] J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires, Collection du CEA série synthèse*, Ed. Eyrolles (1986) 265.
[10] D. Alexandre, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 181.
[11] M. Le Grand, Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot (Paris VII), Les platinoïdes et le molybdène dans les verres d'intérêt nucléaire : Etude structurale (1999).
[12] D. Petit-Maire, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Structure locale autour d'actinides et d'éléments nucléants dans des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire : Résultats de spectroscopies d'absorption des rayons X (1988).
[13] N. Jacquet-Francillon, *Les verres dans les stockages*, Commissariat à l'Energie Atomique, Service de documentation et d'édition multimédia (1994).
[14] X. Orlhac, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II – Sciences et techniques du Languedoc, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire, Modélisation de son évotluion à long terme (1999).
[15] S. Ricol, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles (1995).
[16] C. Lopez, Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay (Paris XI), Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires (2002).
[17] L. Delorme, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire : Influence de la structure (1998).

CHAPITRE 2

RECHERCHE D'UN VERRE POUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES ISSUS DE L'UTILISATION DE COMBUSTIBLES A HAUT TAUX DE COMBUSTION

CHAPITRE 2
RECHERCHE D'UN VERRE POUR LE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES ISSUS DE L'UTILISATION DE COMBUSTIBLES A HAUT TAUX DE COMBUSTION

A l'avenir, à l'issue du retraitement de nouveaux combustibles "60 GWj/t" (enrichi à 4,9 % en ^{235}U), les solutions de haute activité seront davantage enrichies en produits de fission et actinides mineurs que les solutions actuelles provenant du retraitement d'un combustible "33 GWj/t" (enrichi à 3,5 % en ^{235}U). Dans le but de réduire la quantité de colis de verre produits, une nouvelle matrice vitreuse, capable de confiner un pourcentage de déchets plus important par conteneur de verre, est recherchée. En particulier, il lui sera demandé d'incorporer une quantité assez importante de lanthanides (famille la plus abondante au sein des produits de fission qui représente environ 20 Kg de TR_2O_3 (TR = terre rare) par tonne d'U au lieu de 11 Kg pour un combustible actuel) et d'actinides mineurs (1,8 Kg par tonne d'U au lieu de 0,6 Kg pour un combustible actuel) et de posséder, à long terme, d'excellentes propriétés de durabilité chimique et de tenue à l'auto-irradiation.

Parmi les différents systèmes verriers possibles, les matrices vitreuses riches en terres rares (aluminosilicates (LnSiAlO) et borosilicates (LaBS) de terres rares en particulier) ont récemment été étudiées pour le confinement spécifique des actinides (Pu, U, Np, Am et Cm) car elles possèdent de bonnes capacités d'accueil des lanthanides et actinides ainsi que d'excellentes propriétés de comportement à long terme. Elles représentent donc une possibilité intéressante pour le confinement non spécifique des futures solutions de déchets produites dans le cadre de notre étude.

Dans ce chapitre seront présentés d'une part une étude bibliographique réalisée sur deux matrices vitreuses riches en terres rares (aluminosilicates et borosilicates de terres rares) et d'autre part le cheminement de notre recherche, consistant à optimiser une composition de verre pour notre application, basé sur les résultats de la littérature.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR DES VERRES RICHES EN TERRES RARES

A. Verres aluminosilicates de terres rares (LnSiAlO)

Les verres aluminosilicates de terre rare (LnSiAlO), appartenant au système SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3 ne sont homogènes que pour des compositions proches de **60** SiO_2 – **20** Al_2O_3 – **20** TR_2O_3 (% molaires) soit **29** SiO_2 – **16,5** Al_2O_3 – **54,5** TR_2O_3 (% massiques), comme l'indique le diagramme ternaire SiO_2 –Al_2O_3 – Nd_2O_3 (Figure 1)[1,2,3,4]. En dehors de ce domaine, une séparation verre – verre ou une cristallisation partielle peut être observée. Cela est dû au fait que les systèmes binaires SiO_2 – TR_2O_3 et SiO_2 – Al_2O_3 présentent une tendance marquée à la séparation de phase. De plus, il est intéressant de noter que l'étendue du domaine vitrifiable dans le système SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3 dépend fortement de la nature de la terre rare. Ainsi, plus le rayon de la terre rare est petit (et donc plus sa force de champ* est élevée au

* La force de champ est définie comme étant égale à Z/a^2, avec Z la valence de la terre rare et a, la distance terre rare – oxygène.

sein du verre), plus ce domaine est étroit[4]. Cela est vraisemblablement lié à une plus forte tendance des cations de force de champ élevée à se séparer du réseau vitreux[5].

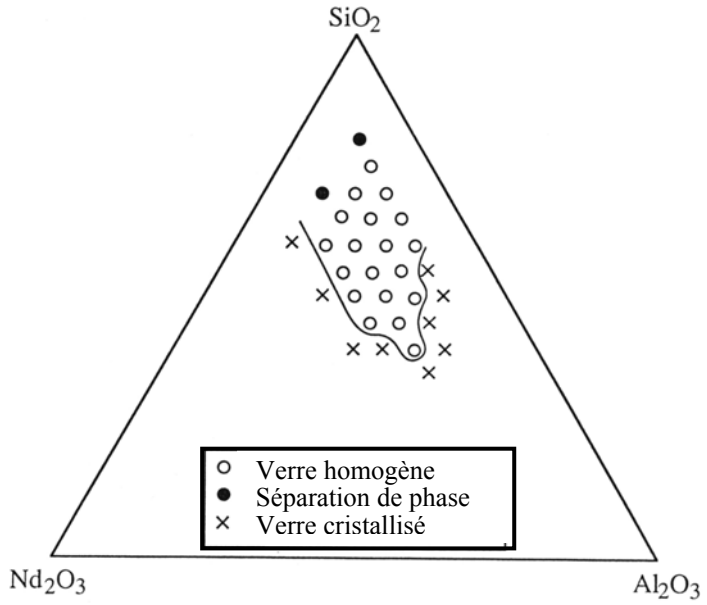


Figure 1. Diagramme ternaire (% molaires) du système SiO_2 – Al_2O_3 – Nd_2O_3. Obtention d'un verre aluminosilicate de néodyme homogène dans les zones ○[1]. Conditions opératoires : T_{fusion} ~ 1600°C, trempe du creuset dans un bain d'eau pendant 1 à 2 s puis refroidissement à l'air.

Ces verres sont connus pour leurs très bonnes propriétés mécaniques. Ce sont des matériaux très durs (dureté Vickers VHN ~ 7 GPa), avec un module élastique élevé[2] et une très forte température de transition vitreuse (environ 860°C – 910°C)[6], qui s'avère être d'autant plus élevée que le rayon de la terre rare est petit[1,4,7]. Par ailleurs, ce sont des verres fortement réfractaires, élaborables à de très hautes températures (~ 1600°C) en raison de l'absence de fondants traditionnels (Na_2O, B_2O_3). De plus, il peut être intéressant de noter que les verres homogènes formés (Figure 1) sont relativement stables thermiquement. En effet, des travaux récents[8] ont montré qu'il fallait introduire d'importantes quantités d'agents nucléants (TiO_2) dans le verre afin de conduire à une cristallisation significative dans la masse.

Ces verres, ou plutôt des verres aluminosilicates oxy-nitrés, appelés verres "SiAlON", dans lesquels une partie des atomes d'oxygène sont substitués par des atomes d'azote (2 % massiques)[6,9-12] ont fait l'objet d'un certain nombre d'études dans le cadre du confinement spécifique des radionucléides à vie longue (Pu, Np, Am et Cm)[6,9,10,11,12]. En effet, à leurs très bonnes propriétés mécaniques se rajoutent d'excellentes propriétés de durabilité chimique. L'ajout d'azote étant reconnu pour augmenter significativement les propriétés mécaniques de ces verres et la température de transition vitreuse (T_g ~ 900°C), les auteurs ont étudié son influence sur la durabilité chimique des verres. Ils n'ont véritablement mis en évidence aucune modification des vitesses de relâchement des éléments en solution due à la présence d'azote[6,9], juste a priori une allure plus homogène de l'état de surface du verre altéré[6]. Ils en ont donc conclu que l'ajout d'azote n'était pas particulièrement intéressant dans les verres aluminosilicates de terres rares.

D'après l'ensemble de ces études (verres LnSiAlO et LnSiAlON), il apparaît que l'excellente durabilité chimique de ces verres est due à la présence d'une importante quantité de terres rares. Celles-ci formeraient quasiment instantanément, en milieu faiblement acide, neutre ou faiblement basique, une couche protectrice (couche de passivation) en surface du verre altéré, qui diminuerait la vitesse de

relâchement en solution des autres éléments du verre[6,9,10]. Ceci a été confirmé par le fait qu'en présence d'un complexant du néodyme dans la solution aqueuse, du sulfate de sodium par exemple, du sulfate de néodyme soluble se forme, provoquant alors une chute importante de la durabilité chimique du verre, à une valeur caractéristique de celles de verres standards sans terres rares[9]. A l'issue des tests de lixiviation, la terre rare serait retrouvée en concentration plus importante près de la surface du verre (20 – 30 Å)[6].

Peu d'études ont, à notre connaissance, été réalisées sur la tenue à l'auto-irradiation des verres LnSiAlO. Ces études ont été menées après irradiation externe (ions lourds, électrons) afin de simuler les phénomènes d'auto-irradiation (noyaux de reculs, irradiation β)[11,12]. Dans ce cas, l'évolution éventuelle de la structure du verre et de son comportement en lixiviation a été étudiée. Il apparaît qu'il est difficile de tirer des conclusions concernant les résultats obtenus après irradiations aux ions lourds (Bi^+) en raison de phénomènes d'oxydo-réduction consécutifs à l'implantation des ions lourds au voisinage de la surface[11,13]. Cependant, concernant les expériences d'irradiation électronique externes, de très faibles modifications structurales ont été mises en évidence. Ces modifications n'ont aucun impact sur le comportement du verre en lixiviation[12].

Dans le cadre de notre étude, les verres LnSiAlO pourraient constituer d'excellentes matrices potentielles de confinement. En effet, d'après l'ensemble des résultats de la littérature, il s'avère que plusieurs propriétés de ces systèmes verriers correspondent aux critères imposés pour la détermination d'une matrice vitreuse pour notre étude :

- Possibilité d'incorporation d'un fort pourcentage de déchets (forte proportion de terres rares dans les verres dont une partie pourrait provenir des terres rares contenues dans les produits de fission et d'autre part, capacité d'incorporation significative des actinides mineurs). Toutefois, aucune étude ne fait véritablement référence à l'incorporation d'actinides dans le verre, uniquement à l'incorporation de leurs simulants. Egalement, aucune donnée n'est présente dans l'ensemble de ces études sur la possibilité des verres LnSiAlO à confiner les autres produits de fission (hors terres rares et actinides).
- Température de transition vitreuse très élevée (860 -910°C).
- Excellentes propriétés de durabilité chimique.

Toutefois, la température d'élaboration de ces verres trop élevée (~ 1600°C) constitue un critère rédhibitoire pour le choix de ces verres comme matrices de confinement pour notre étude (limitation à 1300°C pour des raisons technologiques, cf. Chapitre 1).

B. Verres borosilicates de terres rares (LaBS)

Les verres borosilicates de terres rares, communément appelés verres "LaBS", sont des verres d'oxydes de composition proche de celle des verres Löffler antérieurement étudiés pour des applications optiques[14]. Ces verres, appartenant au système SiO_2 –B_2O_3 – Al_2O_3 – MO – ZrO_2 – TR_2O_3 (avec M = alcalino-terreux (souvent Sr ou Ba) et TR = terre rare (souvent de début de période)) ont comme principale caractéristique de renfermer une grande quantité de terres rares (~ 30 % massiques) (Tableau 1). Dans le but d'utiliser ces compositions pour confiner l'ensemble des actinides (plutonium, uranium et actinides mineurs) et plus particulièrement le plutonium (dans le cadre de la réduction des stocks de plutonium militaire américain)[15,16,17,18,19,20,21,22,23], des modifications mineures de composition ont été réalisées par les Américains afin de diminuer la température du liquidus (et donc la température de fusion du mélange vitrifiable) et d'augmenter la viscosité de la fonte. C'est ainsi que la teneur initiale en oxydes de terres rares a été réduite alors que les teneurs en SiO_2 et en Al_2O_3 ont été augmentées[16]. Dans ces

compositions, le gadolinium peut être introduit en même proportion que le plutonium comme poison neutronique.

Les verres LaBS sont principalement constitués des trois oxydes formateurs SiO_2, Al_2O_3 et B_2O_3 et de terres rares TR_2O_3 (Tableau 1). De faibles quantités d'alcalino-terreux (Sr ou Ba) et de zirconium sont également introduites pour aider à la formation d'un verre homogène et également pour contribuer à l'amélioration de la durabilité chimique du verre.

La température d'élaboration des verres LaBS est relativement élevée, à savoir supérieure ou égale à 1450°C. Toutefois, notons que ces verres sont moins réfractaires que les verres LnSiAlO vus précédemment, cela en raison de la présence de B_2O_3 (agent fondant et fluidifiant) au sein de la composition. Dans le but de diminuer encore cette température, des ajouts d'autres agents fondants et fluidifiants (comme Na_2O par exemple) ont été effectués au sein de la composition[23]. Il apparaît très vite, au-delà d'une quantité d'environ 3 à 4 % massiques de Na_2O, des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation d'une phase riche en terre rare à la coulée[23]. Les phases cristallines alors formées sont de type apatite de composition $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dans le cas d'un ajout de K_2O[23] ou de type oxyde de terre rare, de compositions $Ce_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$. Par ailleurs, la température de transition vitreuse des verres LaBS est assez élevée, d'environ 800°C.

oxydes	% massique
SiO_2	~ 30
B_2O_3	10 – 15
Al_2O_3	20 – 25
MO	3 – 5
ZrO_2	~ 2
TR_2O_3	30 – 35

Tableau 1. Composition moyenne des verres LaBS sans incorporation de déchets (en % massiques)[15].

Il s'avère que des systèmes vitreux contenant d'importantes quantités de terres rares permettent d'augmenter la solubilité des actinides dans le verre[15,16], ce qui se comprend puisque les terres rares servent usuellement de simulants inactifs des actinides. Ainsi, d'après l'ensemble des études, il apparaît qu'un verre LaBS renfermant 7 % massiques de PuO_2 est homogène, mais au-delà de 10 % massiques, des grains de PuO_2 cristallisés apparaissent au sein du verre. La Figure 2 présente d'ailleurs les zones de formation d'un verre LaBS homogène dans le cadre de l'étude de l'incorporation de ThO_2, simulant tétravalent de Pu. La solubilité de UO_2 dans ces verres est proche de 9 % molaires (20 % massiques)[16] et un verre contenant moins de 1 % massique d'actinides mineurs est homogène[15].

L'énorme avantage de ces verres en terme de matrice de confinement est leur excellente durabilité chimique. En effet, des études ont montré que ces verres étaient environ 25 à 1000 fois plus durables que les verres borosilicates standards[15,17,19] (tests de durabilité chimique en conditions saturantes à 90°C, d'une durée totale de 7 jours). Cette amélioration serait principalement due à la présence en grande quantité des terres rares et à l'absence d'alcalins au sein du verre. Pour un verre LaBS homogène renfermant 10 % massiques de PuO_2, une couche d'altération riche en silicate de plutonium et/ou de lanthanide (Ln) se forme en périphérie du verre altéré, avec une vitesse de relâchement de Pu et Ln en solution quasiment nulle[17,22].

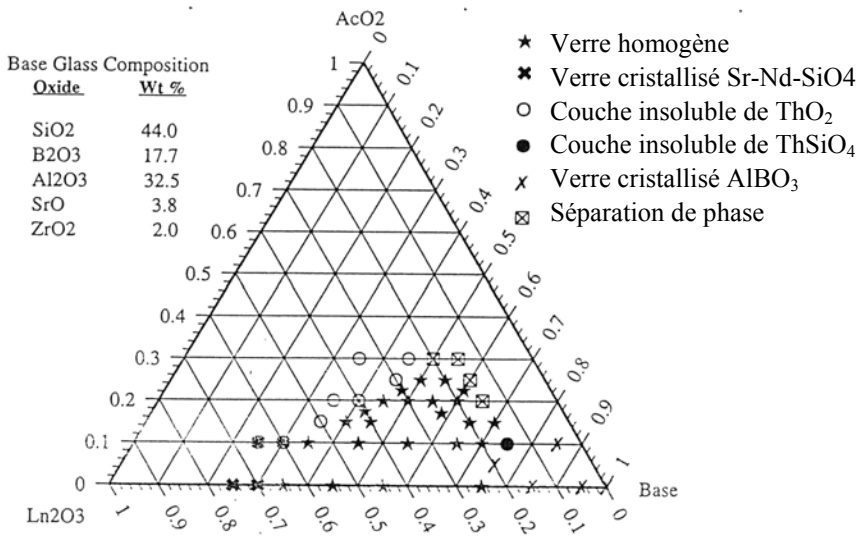


Figure 2. Diagramme ternaire (% massiques) d'un"verre de base" (SiO_2 –B_2O_3 – Al_2O_3 – SrO – ZrO_2) + terres rares Ln_2O_3 + ThO_2 (simulant de PuO_2)) pour l'élaboration d'un verre LaBS [17] (T_{fusion} = 1475°C).

De la même manière que pour les verres LnSiAlO, les verres LaBS pourraient constituer des matrices de confinement de choix dans le cadre de notre étude :

- Capacité d'incorporation d'un taux significatif d'actinides mineurs (Am, Cm) d'environ 1 % massique[15] (plus élevée que le taux d'actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) à confiner dans le cadre de notre étude, de l'ordre de 0,6 %),
- Proportion importante de terres rares dans le verre, pouvant simuler la proportion provenant des produits de fission,
- Température de transition vitreuse élevée, d'environ 800°C,
- Excellentes propriétés de durabilité chimique.

Cependant, il a été montré au cours de ces études que le taux d'incorporation de certains éléments comme le sodium[23] n'était pas très élevé. Il n'est donc pas évident que ces matrices puissent confiner l'ensemble des déchets issus du retraitement du combustible "60 GWj/t".

En outre, il n'existe pas d'informations, à notre connaissance, sur des études réalisées sur la tenue des verres LaBS à l'auto-irradiation.

De plus, malgré les essais de modifications de composition[23], infructueux, pour abaisser la température d'élaboration, celle-ci reste trop élevée (≥ 1450°C) pour choisir ces compositions de verres pour notre étude.

D'après l'ensemble des données répertoriées sur les deux systèmes verriers (LnSiAlO et LaBS) ayant pour application potentielle le confinement spécifique des actinides et le plus souvent celui du plutonium, il apparaît qu'aucun des deux ne peut être directement transposable à notre étude, notamment à cause des trop fortes températures d'élaboration de ces verres ($T_{élaboration}$ ≥ 1450°C). De plus, il n'est pas évident que ces verres puissent incorporer l'ensemble du spectre de déchets à confiner dans le cadre de notre étude, vu d'une part l'absence d'informations existantes à ce niveau pour les verres LnSiAlO et d'autre part les faibles quantités de sodium que peuvent ingérer les verres LaBS en restant homogènes[23].

Toutefois, le fait d'introduire une importante quantité de terres rares dans le verre améliore indéniablement ses propriétés de comportement à long terme, primordiales pour une bonne matrice de confinement de déchets nucléaires de haute activité.

Dans le cadre de la mise au point d'une composition de verre pour notre étude, une composition de verre suffisamment fusible ($T_{élaboration}$ ~ 1300°C), riche en terres rares sera recherchée, en s'appuyant sur les différents avantages de chacune des matrices précédentes.

II. RECHERCHE D'UNE MATRICE VITREUSE DE CONFINEMENT RICHE EN TERRES RARES

Une composition de verre riche en terre rare capable de confiner l'ensemble du spectre de déchets produits par l'utilisation d'un combustible "60 GWj/t" est recherchée. Cette étude a été réalisée en parallèle sur des verres "complets" à 22 oxydes et sur des verres "simplifiés" à 10 oxydes. Dans cette partie seront tout d'abord décrits les objectifs à atteindre en terme de pourcentage de déchets à incorporer dans la nouvelle matrice, la raison et le cheminement de la simplification entre les verres "complets" et "simplifiés", et par la suite seront exposés les différents essais réalisés pour mettre au point une matrice optimale pour l'application visée.

A. Contexte de l'étude

1. Taux de déchets à incorporer dans la nouvelle matrice vitreuse

Dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires, la notion de CSDV (Conteneur Standard de Verre) est couramment utilisée. Il s'agit du nombre de conteneurs de verre (de capacité 150 litres, soit environ 400 Kg) nécessaire au confinement des déchets "PFA"[†] produits à partir d'une tonne d'uranium métal lourd initial (UMLi). Dans le cas d'un combustible "33 GWj/t", le taux nominal de déchets introduits dans le verre R7T7 est de 12,7 % massiques, ce qui correspond à un CSDV de 0,74.

Dans le but de confiner un pourcentage de déchets plus important dans la nouvelle matrice vitreuse recherchée ici, la nouvelle valeur du CSDV a été fixée à 0,9. Ceci équivaut à une **valeur nominale de déchets PFA** à incorporer **de 17,2 % massiques**. Sont inclus dans cette valeur les contributions de l'ensemble **des terres rares et des actinides représentant au total 5,8 % massiques** (à comparer aux 4,1 % dans le verre R7T7) dont **0,58 % massiques d'actinides** (à comparer aux 0,37 % dans le verre R7T7 (Chapitre 1 / I / C / 4)).

Remarque : Notons que dans l'ensemble des études présentées ici, les actinides ont été simulés par les terres rares (PuO_2 par CeO_2 et UO_2, NpO_2, AmO_2 et CmO_2 par Nd_2O_3).

Dans le cadre de notre application, la matrice recherchée est un verre riche en terres rares, c'est-à-dire contenant déjà une forte proportion de lanthanides avant incorporation des déchets. Il est proposé dans un premier temps que la fritte de verre contienne 10 % massiques de terres rares. Sachant qu'environ 6 % massiques supplémentaires seront apportées par les solutions de déchets (simulant à la fois les terres rares et les actinides mineurs provenant des déchets), **le taux global de terres rares incorporés dans le système sera de l'ordre de 15 à 16 % massiques**. D'après l'ensemble des résultats de la littérature sur de tels systèmes (paragraphe I), une telle proportion est suffisante pour bénéficier des améliorations que la terre rare est susceptible de conférer aux propriétés de durabilité chimique, température de transition vitreuse et taux d'incorporation des déchets, sans pour autant se situer au-dessus de la limite de solubilité de la terre rare dans le verre et provoquer ainsi une cristallisation à la coulée.

Remarque : Cette répartition du taux de terres rares provenant à la fois des déchets et de la fritte de verre pourrait être conçue différemment. En effet, l'ensemble des 16 % massiques des terres rares introduit dans la composition du verre ne pourrait être due qu'à la seule contribution des (terres rares + actinides) provenant des solutions de déchets. De cette manière, dans le contexte industriel, il pourra être envisagé d'augmenter le

[†] **Les déchets PFA** sont définis comme la somme des **oxydes** de produits de fission, actinides mineurs, "fines" (MoO_3, TcO_2, RuO_2, Rh, Pd) et la quantité totale de zirconium contenue dans le verre (ZrO_2 provenant des déchets + ZrO_2 provenant de la fritte de verre). Les contributions des oxydes de phosphore, nickel, chrome et fer ne sont pas prises en compte.

pourcentage de déchets dans le verre en diminuant en conséquence le taux de terres rares provenant de la fritte de verre.

2. *Système d'oxydes proposé pour la composition de la matrice vitreuse*

2.1. Proposition du système d'oxydes du verre

Sachant qu'il n'a pas été possible, pour l'application visée, de se baser sur les compositions exactes des systèmes verriers "LaBS" ou "LnSiAlO", une nouvelle composition de verre a été proposée pour notre étude. En fonction du rôle structural de chaque oxyde et de leur aptitude à la vitrification et en se basant sur les résultats de la littérature présentés dans le paragraphe I, il a tout d'abord été décidé d'introduire trois oxydes formateurs : SiO_2, B_2O_3 et Al_2O_3 (Tableau 2). Notons qu'une forte proportion d'alumine renforce significativement un réseau vitreux et le rend moins fusible (augmentation de la température d'élaboration). Toutefois, sa présence améliore indéniablement les propriétés de comportement à long terme, et il a été montré, dans les systèmes simples[1-12,24], que l'ajout d'alumine aide à solubiliser la terre rare, en particulier dans la silice pure[24,25,26]. Dans ce but, une quantité *intermédiaire* de Al_2O_3 peut être introduite dans la composition. Egalement, une quantité de bore *moyenne* a été introduite (Tableau 2). En effet, la présence de bore, qui est un bon agent fluidifiant, aide à diminuer la température d'élaboration des verres. Cependant, une quantité trop importante de cet élément dans la composition du verre entraîne de fortes dégradations de la durabilité chimique.

Globalement, le verre est composé de 50 à 60 % d'oxydes formateurs.

Au total, il serait judicieux d'introduire environ 20 % massiques d'agents fluidifiants (répartis entre l'oxyde de bore, de sodium et de lithium) pour satisfaire les contraintes de température de fusion du verre. Notons que seul B_2O_3 intervient dans les verres LaBS, alors que ni Li_2O, Na_2O ni B_2O_3 ne sont introduits dans les verres LnSiAlO.

Les oxydes modificateurs introduits dans le verre sont Na_2O et CaO. Ce dernier est un oxyde modificateur permettant de fluidifier la fonte sans nuire à la durabilité chimique du verre. L'ajout simultané de Na_2O et CaO est en effet connu pour conduire à une amélioration de la durabilité[27].

De faibles quantités d'oxyde de zirconium (également présent dans les solutions de déchets) sont également introduites dans le verre. En effet, la présence simultanée du calcium, aluminium et zirconium augmenterait la durabilité chimique des verres car ces trois éléments formeraient une couche protectrice au sein de la pellicule d'altération[28].

oxydes	Domaine de composition (% massique)
SiO_2	35 - 52
B_2O_3	6 - 16
Al_2O_3	2 - 12
Na_2O / Li_2O	6 - 15
CaO	~ 4
ZrO_2	2 - 6
TR_2O_3	16

Tableau 2. Domaines de composition possibles pour la recherche d'un verre riche en terre rare. La valeur de 16 % massiques de terres rares correspond à la contribution des terres rares du verre (10 %) et des solutions de déchets (6 %) (cf. paragraphe A. 1.)

Le verre choisi pour notre étude est donc constitué des principaux oxydes suivants : SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – (Na_2O / Li_2O) – CaO – ZrO_2 – TR_2O_3 avec TR = terre rare (voir paragraphe **2.2.**). Dans ce

système, un domaine de composition d'étude nous a été proposé par le Laboratoire d'Etudes de Base sur les Matrices (CEA, Marcoule) pouvant conduire à l'élaboration de verres homogènes (Tableau 2).

2. 2. Verres "complets" et verres "simplifiés"

Pour la recherche d'une matrice vitreuse optimale, les travaux ont été menés en parallèle sur des compositions de verres "complètes" à 22 oxydes et "simplifiées" à 10 oxydes. L'ensemble de ces verres est composé de la fritte de verre et des déchets (avec substitution ou élimination de certains oxydes provenant des solutions de déchets). Les verres dits "complets" comportent un nombre d'oxydes conséquent. Les caractéristiques physico-chimiques de ces verres (homogénéité du verre, viscosité en fonction de la température, température de transition vitreuse, stabilité thermique, durabilité chimique...) donnent une vision d'ensemble représentative du matériau, directement transposable à la potentialité d'utiliser ou non ces verres comme matrices de confinement. C'est notamment sur l'accord entre les caractéristiques du **verre "complet"** et les critères imposés pour une bonne matrice de confinement que sera sélectionné le verre optimal.

En outre, il est prévu, à l'issue de cette première étape de formulation d'un verre, de réaliser une étude structurale de la matrice sélectionnée (environnement autour de la terre rare notamment). Pour cette étude, il est indispensable de réduire au maximum le nombre d'oxydes dans le verre (en essayant de *substituer* un nombre maximum d'éléments possible), et travailler sur des compositions "simplifiées".

Néanmoins, il est nécessaire de garantir la validité de la simplification et de s'assurer que les deux systèmes sont comparables (en terme de durabilité chimique, de tendance à la dévitrification, de nature des phases formées...). Dans ce but, tous les essais préliminaires d'élaboration et de caractérisation des verres, effectués pour sélectionner la matrice vitreuse servant de base à l'étude structurale, ont été menés en parallèle sur les deux systèmes.

D'après les compositions des solutions de déchets (cf. Chapitre I – Tableau 5), il existe 40 éléments à incorporer dans la nouvelle matrice vitreuse.

Pour travailler sur un verre "complet" à 22 oxydes, certaines simplifications ont d'ores et déjà été réalisées à partir de la liste de déchets initiale :

- Pour cette étude, il a été décidé d'éliminer les platinoïdes (Ru, Rh, Pd) de la liste des déchets à confiner. Tout d'abord, il est difficile d'incorporer ces éléments sous une forme représentative de celles observées dans les verres industriels (formation d'amas et non d'aiguilles). De plus, ces éléments, lorsqu'ils sont introduits sous forme métallique, sont très peu solubles dans le verre et peuvent constituer des centres de nucléation hétérogène[29]. Pour une première étude de caractérisation d'un verre, il est donc plus judicieux de les éliminer.
- Egalement, les composés GeO_2 et As_2O_3 ont été éliminés car ils n'interviennent qu'en quantités insignifiantes (~ 0,001 % massique) (cf. Chapitre I – Tableau 5).
- Par ailleurs, pour réduire au maximum le nombre d'oxydes au sein du verre, les composés présents en très faible quantité (Ag_2O, CdO, In_2O_3, SnO_2 et Sb_2O_3) ont été substitués par BaO. Egalement, SeO_2 a été substitué par TeO_2, Rb_2O par Cs_2O, et TcO_2 par MnO_2 car ils possèdent des propriétés physico-chimiques semblables.
- Enfin, l'ensemble des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy) et des actinides (U, Pu, Np, Am et Cm) est simulé par les quatre premiers lanthanides (La, Ce, Pr et Nd). Cette substitution est totalement justifiée par le fait que la somme des teneurs de ces quatre lanthanides représente plus de 90 % de l'ensemble des terres rares présentes dans les solutions de déchets. Ainsi, Pm_2O_3, Sm_2O_3,

Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3 et Dy_2O_3 sont substitués par La_2O_3, PuO_2 par CeO_2 et UO_2, NpO_2, AmO_2 et CmO_2 par Nd_2O_3.

Moins de 10 % massiques de l'ensemble des déchets ont donc été éliminés de la liste des déchets, essentiellement représentés par les platinoïdes.

Du verre "complet" au verre "simplifié", 12 oxydes supplémentaires ont été éliminés ou substitués:

- Les éléments additionnels P_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 et NiO ainsi que MoO_3, MnO_2 et TeO_2 ont été éliminés. Certains de ces éléments pourraient en effet être gênants dans le cadre d'une étude structurale et jouer le rôle de perturbateurs dans différentes méthodes de caractérisation comme l'absorption ou la fluorescence optique, la résonance paramagnétique électronique (RPE) ou nucléaire (RMN) (comme le fer qui est un élément paramagnétique).
- Par ailleurs, les alcalins Li_2O et Cs_2O ont été substitués par Na_2O et les alcalino-terreux BaO et SrO par CaO, et enfin, Y_2O_3 a été simulé par La_2O_3. Notons ici que l'alcalin Li_2O est un élément constitutif de la fritte du verre "complet" et non un élément de la liste des produits de fission.

Lors de cette étape, environ 25 % massiques de déchets ont été éliminés de la liste de déchets à incorporer dans le verre "complet" (notamment en raison de la forte proportion de fer et molybdène dans les solutions de déchets). Toutefois, si l'on considère leurs pourcentages dans le verre (paragraphe B - Tableau 3), ils ne représentent plus que 6 % massiques de l'ensemble des oxydes du verre "complet".

Les verres dits "simplifiés" sont donc constitués des 10 oxydes suivants : SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, CaO, ZrO_2, La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3 et Nd_2O_3.

Remarque : Toutes les substitutions ont été réalisées à partir des compositions **molaires**.

B. Etude d'une première composition de verre

Dans l'ensemble des travaux présentés par la suite, les verres "complets" seront notés **verres i** (i = 1, 2, 3...) et leurs correspondants "simplifiés" seront notés **verres iS**.

1. Description de la composition des verres 1 et 1S

La première composition de verre (complète : verre 1 et simplifiée : verre 1S) proposée pour l'incorporation du nouveau spectre de déchets est présentée dans le Tableau 3 (% molaires et massiques).

Ce premier verre a été défini en prenant globalement pour chaque oxyde une valeur moyenne du domaine de composition proposé (Tableau 2). Au sein de ces verres, les rapports molaires entre terres rares La / Ce / Pr / Nd sont de 0,48 / 0,45 / 0,21 / 1 (quasiment ½ / ½ / ¼ / 1).

Ces deux verres (Verres 1 et 1S) ont été élaborés à 1300°C (affinage et coulée à 1300°C pour le verre 1 et affinage à 1300°C et coulée à 1400°C pour le verre 1S) selon les conditions opératoires indiquées en Annexe 5. Pour le verre 1S, la coulée a été réalisée à 1400°C, pour augmenter la fluidité du système (le verre "simplifié", contenant moins d'agents fluidifiants que le verre "complet", semble un peu plus visqueux à la coulée). Les verres formés sont transparents et homogènes, sans présence de bulles (verre bien affiné) ni de résidus au fond du creuset. En microscopie électronique à balayage (MEB) (Annexe 5), le verre est homogène sans séparation de phase ni cristallite apparents (résolution limitée au micron). Ces deux verres possèdent donc une très bonne capacité d'accueil de l'ensemble des déchets produits par l'utilisation d'un combustible "60 GWj/t".

oxydes	Verre 1 (% molaire)	Verre 1 (% massique)	Verre 1S (% molaire)	Verre 1S (% massique)
SiO_2	54,85	42,70	56,81	45,38
B_2O_3	8,87	8,00	9,18	8,50
Al_2O_3	6,81	9,00	7,05	9,56
Na_2O	8,72	7,00	14,80	12,19
CaO	5,50	4,00	6,50	4,84
ZrO_2	1,88	3,00	1,95	3,19
Li_2O	5,16	2,00	-	-
Fe_2O_3	1,06	2,19	-	-
NiO	0,32	0,31	-	-
Cr_2O_3	0,19	0,38	-	-
P_2O_5	0,21	0,39	-	-
SrO	0,31	0,42	-	-
MoO_3	1,23	2,3	-	-
MnO_2	0,28	0,32	-	-
Cs_2O	0,41	1,49	-	-
BaO	0,46	0,91	-	-
TeO_2	0,16	0,33	-	-
Y_2O_3	0,09	0,26	-	-
La_2O_3	0,71	3,02	0,83	3,60
Ce_2O_3	0,75	3,2	0,78	3,40
Pr_2O_3	0,35	1,5	0,36	1,59
Nd_2O_3	1,67	7,28	1,73	7,74

Tableau 3. Compositions molaires et massiques du verre 1 "complet" et du verre 1S "simplifié".

Le verre 1S a été analysé chimiquement au laboratoire d'analyse de Vernaison du CNRS. Les quantités de sodium et de bore, connus pour être des éléments volatils lors de la fusion des verres à haute température, restent constantes par rapport à la composition théorique (Tableau 4). Ceci prouve que la température d'élaboration des verres n'est pas trop élevée et ne provoque a priori pas de perte notable de ces deux éléments.

oxyde	Composition théorique (% massique par élément)	Composition analysée (% massique par élément)
B	2,64	2,62
Na	9,05	9,09

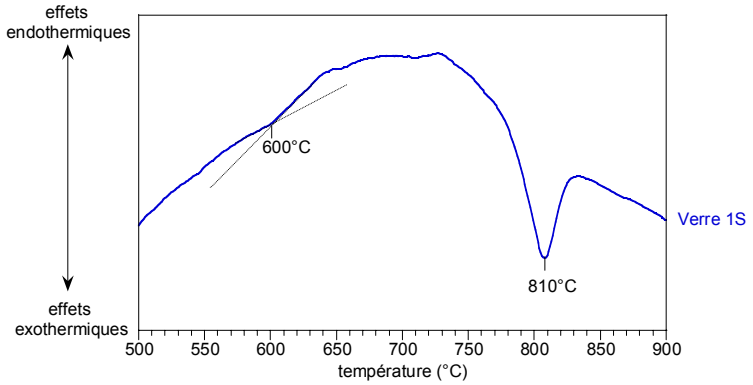
Tableau 4. Compositions massiques par élément du sodium et du bore du verre 1S théorique et analysée chimiquement par une méthode ICP-AES (Laboratoire d'analyse de Vernaison).

2. Caractéristiques physico-chimiques des verres 1 et 1S

Sur ces deux verres, différentes méthodes de caractérisation ont été réalisées (cf. Annexe 5 pour les descriptions des différentes méthodes de caractérisation utilisées) : mesures de viscosité en fonction de la température, tests de lixiviation, analyse thermique différentielle (ATD), traitements thermiques (descente en température depuis l'état fondu (1350°C) à une vitesse de 1°C/min pour simuler le refroidissement au coeur des colis de verres à la coulée et traitement thermique de 2h de nucléation à (T_g + 20°C) et 1h de croissance à 820°C) puis diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB) couplé EDX. Selon l'accord entre l'ensemble des résultats fournis par ces méthodes et les critères énoncés dans le

Chapitre 1 / II / C / 2, il sera possible de retenir ou d'éliminer la composition de verre comme matrice de confinement potentielle pour notre étude. Les résultats obtenus pour les verres 1 et 1S sont les suivants :

	Verre 1 ("complet")	Verre 1S ("simplifié")
Viscosité à 1300°C	42 dPa.s	
	ATD	
	(granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min)	
T_g	550°C	600°C
	T_g (Verre 1S) > T_g (Verre 1) car des éléments fluidifiants ont été éliminés ou substitués dans le verre simplifié par rapport au verre complet (exemple du lithium substitué par le sodium moins fluidifiant).	
T_p (pic exothermique de cristallisation)	880°C	810°C
	Comportement en dévitrification	
Descente en température (1°C/min) TT 2h à (T_g + 20°C) + 1h à 820°C	Très forte cristallisation pour les deux verres (voir ci-dessous)	
	Tests de lixiviation	
vitesse initiale de lixiviation V_0 (g/m²/j) (traceur de l'altération : bore)	V_0 = 0,86 g/m²/j	



Comportement des verres 1 et 1S en dévitrification

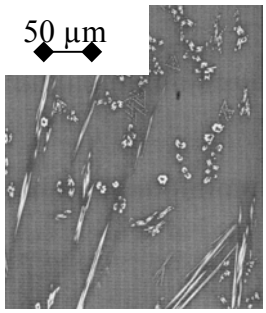
A l'issue du traitement thermique de nucléation et croissance (N + C) ou après une descente lente en température depuis l'état fondu à une vitesse de 1°C/min, les verres 1 et 1S apparaissent fortement dévitrifiés (Figure 3). D'après les études de diffraction des rayons X et de MEB / EDX, il apparaît que l'**unique phase qui se forme au sein de l'ensemble de ces échantillons est une phase de type apatite de composition proche de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$** (voir Annexe 3 pour de plus amples renseignements sur la phase apatite). Par MEB, les cristaux d'apatite se présentent sous forme de tubes hexagonaux creux, pouvant eux-mêmes se rassembler sous différentes formes géométriques du système hexagonal (étoiles, triangles...) (Figure 3). Egalement par EDX, en sondant les cristaux de taille suffisamment importante (verres 1 et 1S ayant subi une descente lente en température, surface ≥ 3 µm²) (Annexe 5), il est confirmé que les éléments majoritairement incorporés dans la phase apatite sont le néodyme, le calcium et le silicium (Figure 4). Même pour le verre 1 "complet", la phase cristalline n'apparaît pas contenir d'autres éléments en quantités significatives (les spectres EDX des verres 1 et 1S sont semblables). Toutefois, il est fort probable qu'une partie du phosphore du verre 1 (Tableau 3) soit incorporée dans la phase apatite dans le site du silicium (les apatites phosphosilicatées sont très stables, voir Annexe 3), mais il est

impossible de le vérifier par EDX car les énergies des seuils K de P et L de Zr sont trop proches (des études de microsonde sont présentées au Chapitre 3).

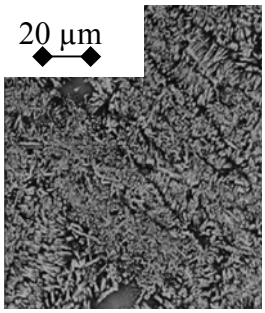
Verre 1
(de couleur sombre car contient de nombreux éléments qui absorbent dans le visible)

Photo du verre 1
Descente en température (1°C/min)

Photo du verre 1
Traitement thermique (N + C)
(2h à 620°C + 1h à 820°C)



Cliché MEB du verre 1
Descente en température (1°C/min)



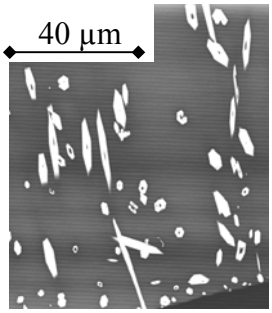
Cliché MEB du verre 1
Traitement thermique (N + C)
(2h à 620°C + 1h à 820°C)

Verre 1S

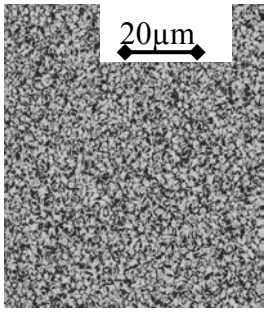
(de couleur ambre, due au mélange des couleurs des quatre terres rares (La (ne colore pas), Ce, Pr et Nd))

Photo du verre 1S
Descente en température (1°C/min)

Photo du verre 1S
Traitement thermique (N + C)
(2h à 620°C + 1h à 820°C)



Cliché MEB du verre 1S
Descente en température (1°C/min)



Cliché MEB du verre 1S
Traitement thermique (N + C)
(2h à 620°C + 1h à 820°C)

Figure 3. Photos et clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons de verres 1 et 1S (verre non traité, verre ayant subi une descente en température 1°C/min depuis l'état fondu, verre traité thermiquement 2h à (Tg+20°C) puis 1h à 820°C).

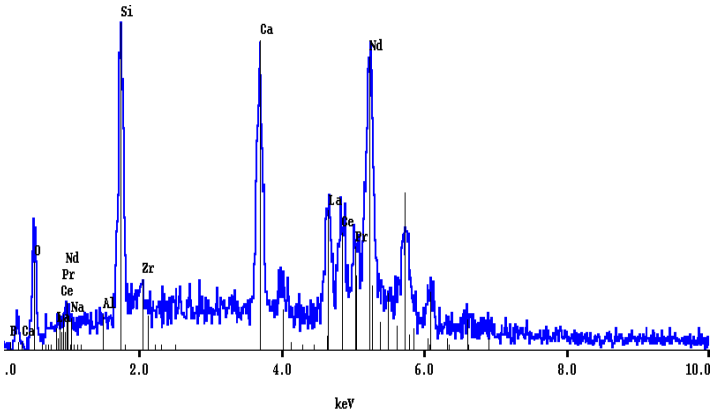


Figure 4. Spectre EDX d'un cristal hexagonal d'apatite (de taille > 3 µm^2) au sein du verre 1 "complet" ayant subi une descente en température de 1°C/min depuis l'état fondu. Ce spectre met en évidence l'incorporation des quatre terres rares (La, Ce, Pr et Nd) au sein des cristaux.

Enfin, à partir du diffractogramme de rayons X (Figure 5), les paramètres de maille de la phase cristalline apatite du verre 1S traité thermiquement ont été affinés avec le logiciel U-Fit et ont pour valeurs a = 9,5424 (8) Å et c = 7,0308 (7) Å, avec un volume de maille de 554,4 (1) Å^3 (une comparaison avec les valeurs de la littérature sera réalisée au Chapitre 3).

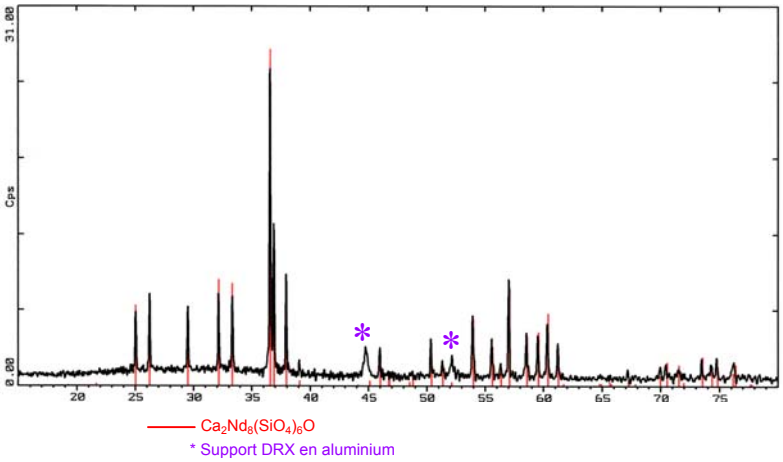


Figure 5. Diffractogramme de rayons X du verre 1S traité 2h à (Tg+20°C) puis 1h à 820°C.

3. Conclusion sur les verres 1 et 1S

Les verres 1 et 1S possèdent donc des comportements en dévitrification tout à fait comparables. La simplification (passage de la composition "complète" à la composition "simplifiée") semble donc a priori justifiée. Toutefois, ce point sera repris plus en détail dans le Chapitre 3.

Le verre 1 est tout à fait prometteur par rapport à un grand nombre des critères énoncés dans le Chapitre 1 / II / C / 2. En effet, il est élaborable à 1300°C, fluide et homogène après trempe (accueil de l'ensemble du spectre de déchets), sans pertes notables de sodium et/ou de bore à cette température. La température de transition vitreuse de 550°C représente une nette amélioration par rapport à celle du verre R7T7 (T_g(verre R7T7) = 515°C). Cette augmentation de T_g permettrait une augmentation de la charge thermique des verres de 20 %, ce qui est assez satisfaisant. Sa viscosité à la coulée (1300°C) est de 42

dPa.s, ce qui convient parfaitement avec les contraintes technologiques imposées, et enfin la vitesse initiale de lixiviation du verre 1 (V_0 = 0,86 g/m^2/j) semble fortement prometteuse.

Cependant, les verres 1 et 1S possèdent une très forte tendance à cristalliser, sous forme d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$. De ce fait, le verre 1 ne peut être envisagé comme matrice de confinement potentielle, et ce pour plusieurs raisons. De manière générale, une forte cristallisation susceptible d'intervenir au sein d'un verre nucléaire est déconseillée, car le processus de cristallisation et donc le pourcentage de cristaux formés sont mal contrôlés. Egalement, la cristallisation implique une ségrégation des éléments constitutifs de la phase cristalline au sein de celle-ci, provoquant un changement de composition du verre résiduel, et par là même un changement de ses propriétés. Enfin, à long terme, il est difficile de prévoir l'évolution de la phase cristalline face à l'auto-irradiation ou face à l'altération par l'eau (amorphisation des cristaux, gonflement, fracturation du verre...).

De plus, la cristallisation d'une phase apatite silicatée au sein de nos verres est particulièrement nuisible (Annexe 3). D'une part, il s'agit d'une phase cristalline incorporant de fortes teneurs en terre rare, en silicium et en calcium, qui sont trois éléments indispensables aux excellentes propriétés de durabilité chimique du verre. Appauvrir le verre en ces trois éléments risque de fortement dégrader ses propriétés à long terme. D'autre part, le risque d'amorphisation à long terme de la phase apatite est particulièrement gênant, car les cristaux formés lors du refroidissement des colis de verres sont de taille importante (nucléation hétérogène) et le gonflement macroscopique engendré par auto-irradiation (α + noyaux de recul) à saturation, de $(\Delta V/V)_{saturation}$ = 9,4 % (pour une apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dopée au curium 244[30,31]), est important. De ce fait, de fortes contraintes locales sont générées dans la matrice autour des cristaux, conduisant à de forts risques de fracturation. La fracturation du verre augmentant la surface spécifique des colis de déchets, on observera une augmentation de la vitesse d'altération du colis et donc une augmentation de la quantité de radionucléides relâchés dans la biosphère.

Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de minimiser le plus possible la tendance du verre à cristalliser sous forme d'apatite silicatée, en particulier lors du refroidissement du colis. Pour ce faire, il est indispensable de modifier la composition du verre 1.

Dans ce but, une étude bibliographique a été réalisée sur des systèmes proches des nôtres, dans lesquels sont susceptibles de cristalliser des phases apatite riches en terres rares.

C. Etude bibliographique sur la tendance à la cristallisation de la phase apatite $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ ou $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (TR = terre rare) au sein de verres borosilicatés

Des verres alumino-sodo-borosilicatés SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O ont fait l'objet d'un certain nombre d'études dans la littérature en ce qui concerne les effets de changements de compositions sur leur structure et sur leurs propriétés[32-42]. Ils peuvent avoir des compositions très proches de celles de nos verres, bien que possédant un nombre d'oxydes plus limité (il n'existe ni ZrO_2 ni CaO dans ces systèmes).

Ces verres ont amplement été étudiés par les Américains dans le but de confiner spécifiquement les actinides (Pu, Np, Am et Cm) et plus particulièrement l'excédent du plutonium militaire[32,33,34,35,36,37,38,39,40,41]. Le but de leur étude étant de confiner un taux maximum de plutonium, l'ensemble des travaux traite de l'incorporation et de la limite de solubilité des terres rares TR_2O_3 (utilisées en tant que simulants du plutonium trivalent et poison neutronique (Gd)) dans ce système verrier.

Remarque : L'incorporation de Pu^{4+} a également été étudiée, par introduction de Hf^{4+} comme simulant, mais cet aspect n'a été que peu approfondi à cause du nombre limité de méthodes spectroscopiques accessibles pour sonder l'environnement de l'ion Hf^{4+} [34,35].

Ainsi, sur la base de la composition **60** SiO_2 – **15** B_2O_3 – **5** Al_2O_3 – **20** Na_2O (% molaires) soit **56** SiO_2 – **17** B_2O_3 – **8** Al_2O_3 – **19** Na_2O (% massiques), plusieurs verres contenant des pourcentages croissants en Gd_2O_3 ont été élaborés à 1450°C[38]. La limite de solubilité de Gd_2O_3 (définie comme étant la plus forte concentration avant cristallisation ou séparation de phase au sein du verre) à cette température a été évaluée à environ **11 % molaires** soit environ **40 % massiques**. **Au-delà de cette teneur, des cristaux d'apatite (phase cristalline silicatée riche en terre rare de composition proche de $NaGd_9(SiO_4)_6O_2$) se forment au sein du verre**[37].

Remarque : Notons que dans notre cas, c'est l'apatite de composition $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ qui est observée en raison de la présence de CaO dans la composition du verre 1. En présence de l'oxyde alcalino-terreux SrO et sans Na_2O, Li et al. observent la cristallisation de la phase $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dans leurs verres avec Tr = Nd[42].

Pour tenter d'accroître la solubilité de la terre rare dans le verre de base, des changements de composition ont été réalisés en faisant varier les proportions des oxydes constitutifs de la matrice (B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, SiO_2)[38,39]. Il apparaît ainsi qu'une augmentation de la concentration en bore et une diminution du taux d'alumine dans le verre augmentent significativement la solubilité de la terre rare (Figure 6 et Figure 7).

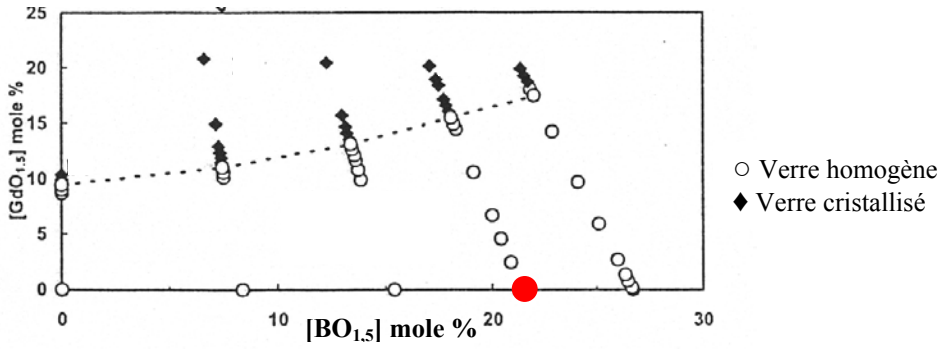


Figure 6. Effet de la quantité de bore sur la solubilité (courbe en pointillés) de la terre rare (ici, le gadolinium) dans le verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – 5 Al_2O_3 – 20 Na_2O (% molaires)[39].
Le point rouge correspond à la quantité de bore dans ce verre de base sans terre rare.

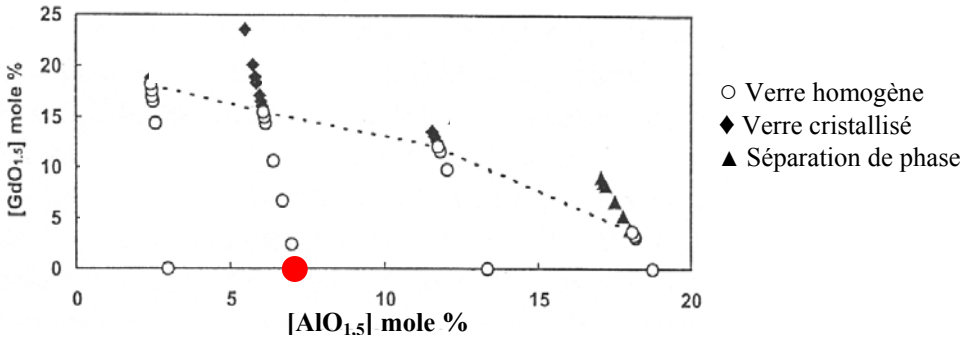


Figure 7. Effet de la quantité d'aluminium sur la solubilité (courbe en pointillés) de la terre rare (ici, le gadolinium) dans le verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – 5 Al_2O_3 – 20 Na_2O (% molaires)[39].
Le point rouge correspond à la quantité d'alumine dans ce verre de base sans terre rare.

Egalement, la variation du caractère peralcalin ou peralumineux du verre modifie de façon très nette la solubilité de la terre rare dans le verre (Figure 8)[38,39,40]. Ce caractère du verre est représenté par le rapport des concentrations R = [Na_2O / (Na_2O + Al_2O_3)]. Lorsque R > 50 %, le verre est dit peralcalin et

contient un excès de compensateurs de charge (Na^+) par rapport à l'alumine. Lorsque R < 50 %, le verre est dit peralumineux et possède un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine. Dans le cas des verres peralcalins, augmenter la valeur du rapport R augmente la solubilité de la terre rare (ceci revient à augmenter la quantité de Na_2O et diminuer simultanément celle de Al_2O_3). Au contraire, pour les verres peralumineux, il est nécessaire de diminuer le rapport R pour accroître la solubilité de la terre rare dans les verres (Figure 8). Pour l'ensemble de ces verres, au-delà de la limite de solubilité de la terre rare, la phase apatite cristallise dans le verre, hormis pour des valeurs de R autour de 50 % pour lesquelles une séparation de phase verre - verre intervient avant cristallisation de l'apatite. Egalement, lorsque R < 35 %, il est nécessaire d'introduire un pourcentage minimum de terre rare dans le verre afin d'éviter la cristallisation de mullite $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$[38].

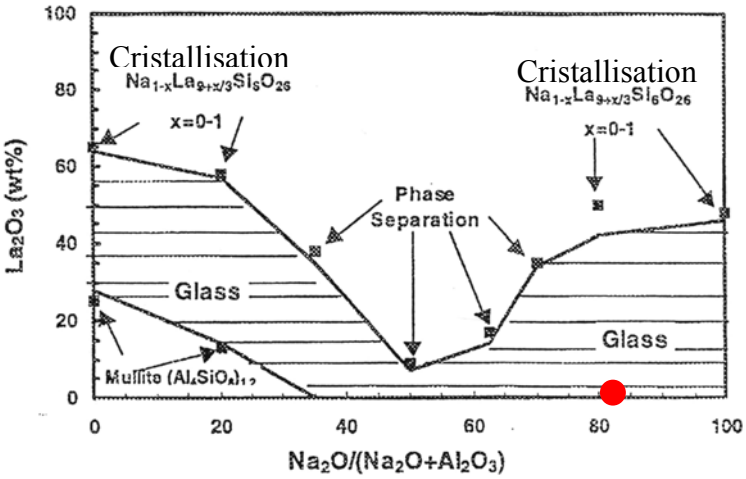


Figure 8. Effet du caractère peralcalin ou peralumineux du verre (rapport [Na_2O / (Na_2O + Al_2O_3)]) sur la solubilité de la terre rare (ici, le lanthane) dans le verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – 5 Al_2O_3 – 20 Na_2O (% molaires)[38]. Le point rouge correspond à la valeur de R pour ce verre de base sans terre rare.

Remarque: Le verre 1, proposé dans le cadre de notre étude, est peralcalin (R > 50 %).

Par ailleurs, les auteurs ont comparé les comportements respectifs des terres rares au sein du réseau vitreux, en particulier le lanthane et le gadolinium, deux terres rares relativement éloignées dans la classification périodique (La^{3+} ($4f^0$); Gd^{3+} ($4f^7$))[36,37,38]. Les résultats obtenus pour ces deux terres rares se sont avérés être très similaires (du point de vue de la limite de solubilité dans le verre, tendance à la cristallisation, nature des phases formées...)[36,37,38], justifiant l'introduction indifférente de l'une ou l'autre dans les compositions de verres, ou bien même d'un lanthanide intermédiaire de la classification périodique, comme le néodyme.

D'après l'ensemble de ces résultats, il ressort principalement que les quantités d'aluminium, de bore et de sodium peuvent fortement influencer la cristallisation de la phase apatite $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ au sein de ces systèmes.

D. Optimisation d'une composition de verre riche en terres rares pour l'application visée

En se basant principalement sur les résultats de la littérature (paragraphe C), plusieurs compositions de verres ont été testées, en faisant varier différents rapports massiques au sein de la composition du verre 1, avec un taux constant en terres rares de 16 % massiques. Comme le point limitant de notre recherche

s'avère être la forte cristallisation de la phase apatite, tous les verres élaborés ont été comparés entre eux sur l'unique critère de stabilité thermique du verre. Deux traitements ont été effectués pour tous les "couples" de verres ("complets" et "simplifiés") : une descente en température depuis l'état fondu (1350°C) à une vitesse de 6°C/min et un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 1h à 820°C ou 900°C, cf. ATD) (Figure 9). Les échantillons dévitrifiés présentant des évolutions notables en terme de cristallisation ont ensuite été caractérisés par DRX et MEB.

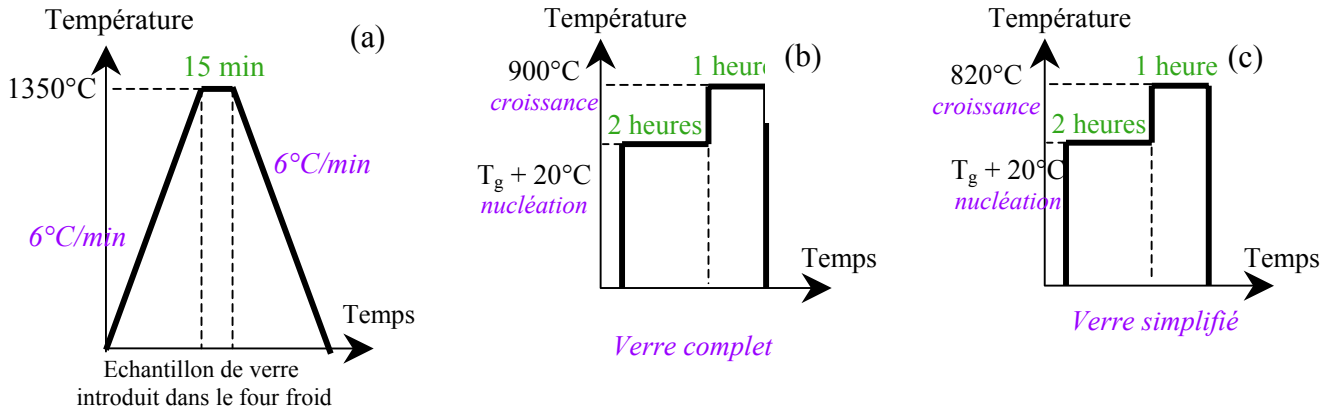


Figure 9. Schémas de température adoptés pour les différents traitements thermiques. (a) descente en température depuis l'état fondu, (b) traitement thermique (N + C) pour les verres "complets", (c) traitement thermique (N + C) pour les verres "simplifiés". Les températures de croissance ont été sélectionnées d'après les thermogrammes d'ATD en choisissant une température de croissance légèrement supérieure à celle du pic de cristallisation (Verres 1 et 1S).

Remarque : Notons dans cette étude d'optimisation de composition que tous les essais ont été réalisés par variations massiques au sein du verre (habitude des verriers). Des substitutions molaires seront effectuées par la suite de façon automatique pour l'étude structurale.

1. *Influence de la quantité de B_2O_3*

Selon Li et al.[32,41], augmenter la teneur de B_2O_3 dans la composition du verre augmente la solubilité de la terre rare dans celui-ci (Figure 6). Pour évaluer l'impact de cette variation au sein de nos verres, deux compositions ont été préparées à partir du verre 1, l'une comportant un pourcentage de B_2O_3 plus important (Verres 3 et 3S : 11 % massiques B_2O_3) que dans le verre 1 (8 % massiques B_2O_3), et l'autre, plus faible (Verres 2 et 2S : 5 % massiques B_2O_3) (Figure 10). Les variations des quantités de bore ont été effectuées sur l'ensemble des autres oxydes à l'exception des terres rares dont la concentration est gardée constante à 16 % massiques pour les raisons indiquées précédemment.

A l'issue des différents traitements réalisés (Figure 10), les échantillons de verres apparaissent tous fortement dévitrifiés (la tendance des verres "simplifiés" et "complets" à cristalliser est très similaire). L'effet de la quantité de bore sur la tendance des verres à cristalliser n'apparaît pas très marqué et aucune étude MEB n'a de ce fait été réalisée. Dans le cadre de notre étude d'optimisation d'une composition vitreuse, le bore n'apparaît pas jouer un rôle déterminant. Néanmoins, l'effet du bore sur la structure du verre notamment sera repris plus en détail par la suite.

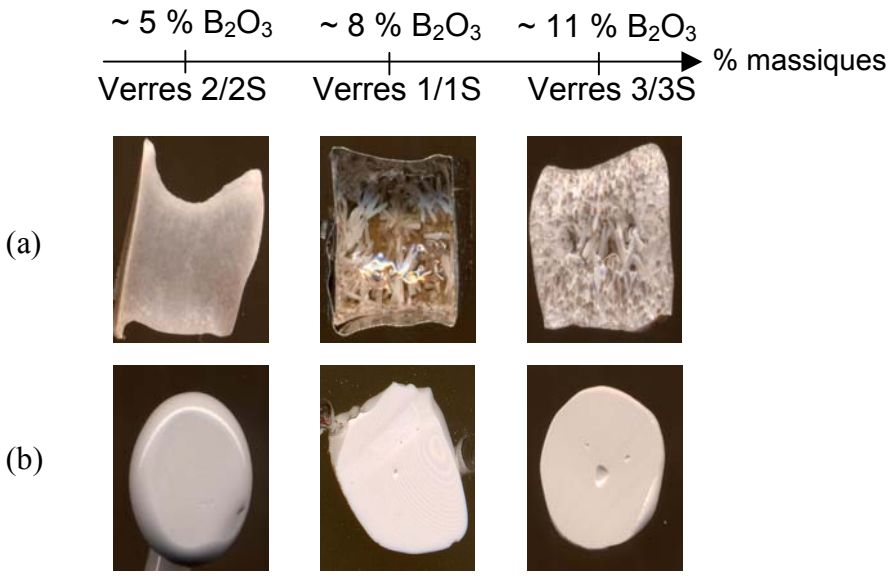


Figure 10. Influence de la quantité de bore sur la tendance des verres à la cristallisation. Photos des verres simplifiés traités thermiquement ((a) descente en température 6°C/min, (b) traitement thermique (N + C)).

2. *Influence de la quantité de Al_2O_3*

Selon Li et al.[32,41], diminuer la teneur de Al_2O_3 dans la composition du verre augmente la solubilité de la terre rare dans celui-ci (Figure 7). Plusieurs compositions de verres ont donc été élaborées, le plus souvent en diminuant la quantité d'alumine au sein du verre. Deux types de variations ont été réalisés. Le premier consiste à faire varier uniquement la quantité de Al_2O_3 en ramenant la somme des autres oxydes à 100 %, hormis [TR_2O_3] gardé constant (Verres 4 et 4S : [Al_2O_3] diminuée de 3 % massiques par rapport aux Verres 1 et 1S) (Figure 11). Le deuxième consiste à faire varier le rapport SiO_2 / Al_2O_3 en gardant constantes les concentrations des autres oxydes (Verres 5 et 5S : [Al_2O_3] augmentée de 4 %, Verres 6 / 6S et 7 / 7S : [Al_2O_3] diminuée respectivement de 3 % et 5 % massiques par rapport aux verres 1 et 1S) (Figure 12).

Pour les deux types de variations effectués et à l'issue de l'ensemble des traitements thermiques, l'évolution est très nette : **plus [Al_2O_3] est faible, moins la cristallisation est importante au sein du verre** (même tendance observée pour les verres "simplifiés" et "complets"). Notons que cette évolution est en accord avec celle remarquée par Li et al.[32,41] pour des verres peralcalins (Figure 7 et Figure 8). En effet, dans les verres "simplifiés", si l'on considère la somme des modificateurs de la composition (Na_2O et CaO), le rapport R associé au caractère peralcalin / peralumineux du verre devient R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)] et R > 50 % dans l'ensemble des compositions de verres testées : nos verres sont peralcalins.

L'ensemble de ces verres simplifiés à teneur variable en Al_2O_3 a été caractérisé par DRX après traitement thermique. L'unique phase qui cristallise dans l'ensemble des verres est toujours la phase apatite de composition proche de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$. Les diagrammes de DRX obtenus possèdent des pics de diffraction superposables, et un rapport (intensité des pics de diffraction / intensité dôme amorphe) d'autant plus faible que la quantité d'alumine au sein du verre est faible (un diagramme de DRX de l'apatite est présenté Figure 5 – de plus amples détails seront donnés dans le Chapitre 4). Pour visualiser une éventuelle évolution des paramètres de maille de la phase apatite cristallisant au sein des différents

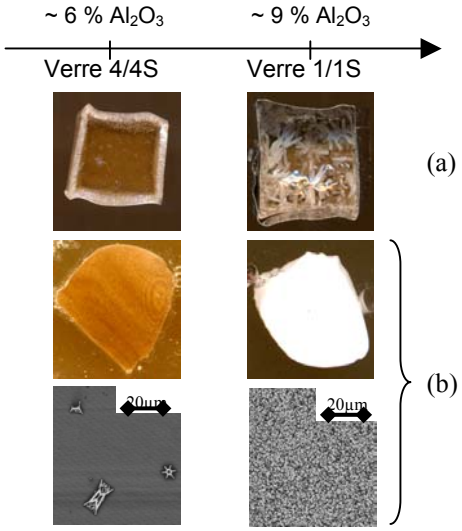


Figure 11. Influence de la quantité d'aluminium sur la tendance des verres simplifiés à la cristallisation (% massiques donnés), (a) photos des échantillons après descentes en température 6°C/min, (b) photos et clichés MEB des échantillons après traitements thermiques (N + C).

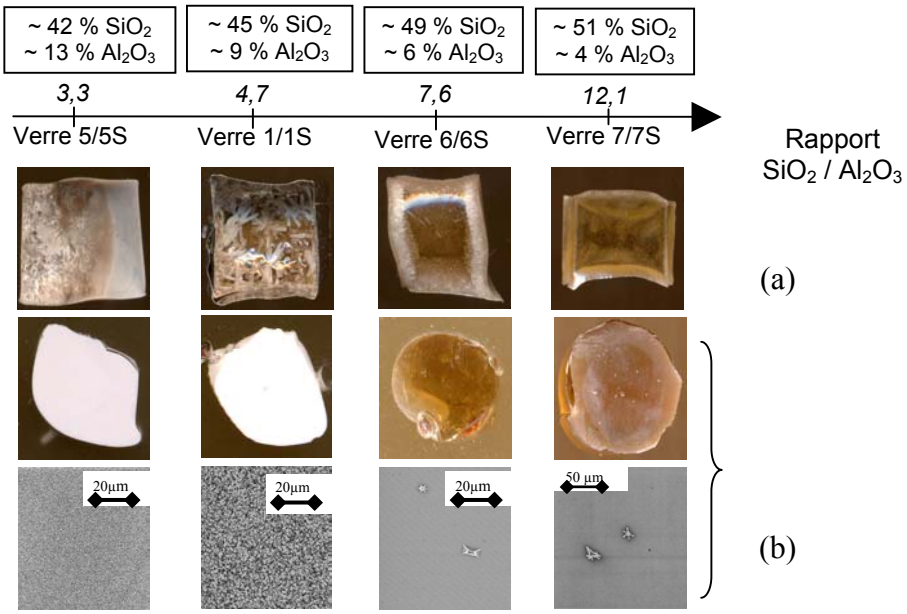


Figure 12. Influence du rapport SiO_2 / Al_2O_3 sur la tendance des verres simplifiés à la cristallisation (% massiques donnés), (a) Photos des échantillons après descentes en température 6°C/min, (b) Photos et clichés MEB des échantillons après traitements thermiques (N + C).

	[Al_2O_3] (% mass)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
Verre 5S	13	9,5252 (2)	7,0217 (1)	551,7 (3)
Verre 1S	9	9.5424 (8)	7,0308 (7)	554,1 (1)
Verre 6S	6	9,5505 (7)	7,0301 (9)	555,3 (2)
Verre 7S	4	9,5521 (6)	7,0312 (6)	555,6 (1)
Verre 4S	6	9,5507 (9)	7,0307 (8)	555,4 (2)

Tableau 5. Evolution des paramètres de maille (a, c et V) de la phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ cristallisant dans les verres 5S, 1S, 6S, 7S et 4S en fonction du taux d'alumine.

verres (Tableau 5), même pour ceux possédant une très faible tendance à la cristallisation, des essais de croissance ont été réalisés sur les verres broyés en poudres finement divisées (80 – 125 µm) pour obtenir

des verres fortement dévitrifiés (accroissement du nombre de germes par nucléation à la surface des grains de verre) et affiner ainsi plus précisément les paramètres de maille de la phase apatite.

D'après le Tableau 5, il apparaît d'une part qu'augmenter le rapport SiO_2 / Al_2O_3, c'est-à-dire diminuer la quantité d'alumine au sein du verre, provoque une augmentation des paramètres de maille a et c, ainsi qu'une augmentation du volume de maille V. Les mêmes évolutions sont observées dans les travaux de Li et al.[37]. En effet, lorsque la quantité d'alumine est augmentée au sein de la composition de base **56** SiO_2 – **17** B_2O_3 – **8** Al_2O_3 – **19** Na_2O (% massiques), les paramètres de maille (a et c) de la phase apatite (qui cristallise dans le verre au-delà de la limite de solubilité de la terre rare (pour des verres peralcalins)) diminuent. Selon les auteurs, l'aluminium aiderait d'autres éléments (comme le bore qui substituerait le silicium) à s'incorporer dans la phase apatite, ce qui aurait pour conséquence les évolutions observées[37].

D'autre part, entre les verres 6S et 4S, pour lesquels la concentration d'alumine a été diminuée de 3 % massiques en augmentant en conséquence respectivement la silice ou l'ensemble des autres oxydes, aucune variation des paramètres de maille n'est observée. Ce dernier résultat indique que [Al_2O_3] gouverne effectivement de façon largement majoritaire la cristallisation de la phase apatite dans les verres, bien que l'aluminium n'entre pas dans la composition de la phase cristalline (cf. résultats de microsonde présentés plus loin).

D'autres variations de composition auraient pu être testées, en particulier une variation de la quantité de soude ou une augmentation du rapport R associé au caractère peralcalin / peralumineux du verre, dans le but de diminuer encore la tendance à la cristallisation du verre. Toutefois, les verres 1 et 1S possèdent d'ores et déjà un grand nombre de critères en accord avec les contraintes imposées pour l'application. Il est donc préférable de ne modifier qu'un nombre limité de paramètres dans la composition initiale et satisfaire au mieux aux contraintes imposées pour une bonne matrice de confinement du nouveau spectre de déchets. Néanmoins, les différentes évolutions observées dans cette étude : le rôle du bore, de l'aluminium, l'influence du caractère peralcalin / peralumineux sur la structure du verre... seront reprises plus en détail par la suite (Chapitre 6).

Pour la sélection d'une matrice vitreuse optimale, le choix d'une composition faiblement concentrée en alumine semble donc pertinent afin de réduire la tendance du verre 1 à cristalliser. Toutefois, la question est de choisir entre augmenter en conséquence la silice (augmentation du rapport SiO_2 / Al_2O_3) ou augmenter l'ensemble des oxydes pour ramener la composition à 100 % (et donc augmenter les quantités de sodium et de bore). Il a été décidé qu'il était plus judicieux de garder les concentrations en bore et en sodium constantes par rapport aux propriétés à long terme, et donc **choisir les compositions de verres 7 et 7S** pour la suite des études. Ce verre 7, en plus de sa faible tendance à cristalliser, répond, de la même manière que le verre 1, aux différentes exigences requises pour l'application visée (qui seront répertoriées au Chapitre 3).

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2

L'objectif de ce chapitre était de mettre au point une nouvelle matrice vitreuse pour l'incorporation de l'ensemble des déchets issus du retraitement d'un combustible "60 GWj/t". En raison des quantités importantes de terres rares et d'actinides mineurs à confiner dans ce cas, notre recherche s'est tournée vers des matrices vitreuses riches en terres rares. Une étude bibliographique réalisée sur de tels systèmes (verres LnSiAlO et LaBS) a montré que ceux-ci possédaient d'excellentes propriétés de durabilité chimique, mais aussi la possibilité d'accueil de fortes proportions d'actinides et des températures de transition vitreuse élevées (T_g > 800°C). Toutefois, ces compositions de verres, élaborables à de trop hautes températures (T > 1450°C) par rapport aux contraintes imposées dans notre étude (T ≤ 1300°C), n'ont pu servir de matrice de confinement pour notre étude.

Une composition de verre, riche en terre rare, fusible à une température n'excédant pas 1300°C a donc été mise au point, en travaillant en parallèle sur des compositions de verres "complètes" à 22 oxydes et "simplifiées" à 10 oxydes. Le taux de déchets (PFA) moyen à incorporer a été fixé à 17,2 % massiques, dont environ 6 % massiques de terres rares.

Le système d'oxydes choisi est le suivant : SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO – ZrO_2 – TR_2O_3 avec TR = terre rare (La, Ce, Pr et Nd) incorporées à hauteur de 16 % massiques (6 % provenant des solutions de déchets et 10 % de la fritte de verre).

Une première composition de verre (verres 1 "complet" et 1S "simplifié") apparaît satisfaire correctement à la majorité des critères imposés pour notre étude :

- Verre élaborable à 1300°C, fluide et homogène,
- Accueil de l'ensemble du spectre de déchets après coulée et trempe à température ambiante, sans pertes notables de sodium et/ou de bore,
- Température de transition vitreuse de 550°C représentant une nette amélioration par rapport à celle du verre R7T7 (T_g = 515°C).
- Très bonne viscosité à la coulée (à 1300°C : ν = 42 dPa.s),
- Faible vitesse initiale de lixiviation (V_0 = 0,86 g/m^2/j à 100°C, en soxhlet) (V_0 = 2 g/m^2/j pour le verre R7T7).

Cependant, cette première composition de verre possède une trop forte tendance à cristalliser, sous forme d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ aussi bien par refroidissement lent de la fonte que par traitement thermique de nucléation et croissance du verre. Une étude de la littérature sur des systèmes SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O proches des nôtres mais plus simples, dans lesquels est également susceptible de cristalliser une phase apatite riche en terre rare, a permis de montrer que les quantités de bore et d'aluminium jouent un rôle très important sur la solubilité de la terre rare dans ces systèmes.

Plusieurs compositions de verres ont donc été préparées et testées à partir des verres 1 et 1S, en tenant compte de ces résultats bibliographiques. Il apparaît que le bore ne joue pas un rôle déterminant sur le taux de cristaux d'apatite formés au sein des verres, au contraire de l'aluminium qui gouverne véritablement la tendance des verres à cristalliser, bien que n'étant pas un élément constitutif de la phase apatite.

Le verre sélectionné, satisfaisant au mieux les critères imposés pour le choix de la matrice, est le **verre 7**, faiblement concentré en alumine de manière à augmenter la solubilité de la terre rare (composition indiquée dans le Chapitre 3). Ce verre, nommé par la suite **Verre A**, fera l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre 3.

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby **94-95** (1993) 6.
[2] E. M. Erbe, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [9] (1990) 2708.
[3] L. Lin, T. Zhujun, S. Weiying, W. Peiling, *Phys. Chem. Glasses* **40** [3] (1999) 126.
[4] J. E. Shelby, J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [1] (1990) 39.
[5] O. V. Mazurin, G. P. Roskava, E. A. Pirai-Koshits, dans *Phase Separation in Glass*, Ed. Elsevier, Science Publishers B. V. (1984) 108.
[6] L. Bois, N. Barré, S. Guillopé, M. J. Guittet, M. Gautier-Soyer, J. P. Duraud, P. Trocellier, P. Verdier, Y. Laurent, *J. Nucl. Mat.* **277** (2000) 57.
[7] J. T. Kohli, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* **32** [2] (1991) 67.
[8] H. Kim, W. Choi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2103.
[9] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat, E. Vernaz, *Chem. Geol.* **160** (1999) 39.
[10] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 115.
[11] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 128.
[12] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 141.
[13] S. Gavarini, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents (2002).
[14] J. Von Loffler, *Glastechniche Berichte* **10** (1932) 204.
[15] N. E. Bibler, W. G. Ramsey, T. F. Meaker, J. M. Pareizs, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **412** (1996) 65.
[16] W. G. Ramsey, N. E. Bibler, T. F. Meaker, Waste Management 95, Record 23828 – 23907, WM Symposia, INC., Tucson, AZ (1995).
[17] T. F. Meaker, D. K. Peeler, J. C. Marra, J. M. Pareizs, W. G. Ramsey, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **465** (1997) 1281.
[18] J. D. Vienna, D. L. Alexander, H. Li, M. J. Schweiger, D. K. Peeler, T. F. Meaker, PNNL report – 11346 (1996).
[19] T. F. Meaker, W. G. Ramsey, J. M. Pareizs, D. G. Karraker, D. E. Day, *Ceram. Trans.* **72** (1996) 409.
[20] X. Feng, H. Li, L. Li, J. G. Darab, M. J. Schweiger, J. D. Vienna, B. C. Bunker, P. G. Allen, J. J. Bucher, I. M. Craig, N. M. Edelstein, D. K. Shuh, R. C. Ewing, L. M. Wang, E. R. Vance, *Ceram. Trans.* **93** (1999) 409.
[21] J. G. Darab, H. Li, M. J. Schweiger, J. D. Vienna, P. G. Allen, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, D. K. Shuh, Plutonium Futures – The Science, Transuranic Waste (1997) 143.
[22] J. A. Fortner, C. J. Mertz, D. Chamberlain, J. K. Bates, Plutonium Futures – The Science, Transuranic Waste (1997) 147.
[23] H. Li, J. D. Vienna, M. J. Schweiger, J. V. Crum, *Ceram. Trans.* **87**, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III (1998) 189.
[24] S. Sen, *J. Non-Cryst. Solids* **261** (2000) 226.
[25] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, *J. Appl. Phys.* **59** (10) (1986) 3430.
[26] K. Arai, S. Yamasaki, J. Isoya, H. Namikawa, *J. Non-Cryst. Solids* **196** (1996) 216.
[27] F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. Della Mea, B. Boizot, J. C. Petit, *Phys. Chem. Glasses* **42** (2001) 279.
[28] S. Ricol, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles (1995).
[29] M. Le Grand, Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot (Paris VII), Les platinoïdes et le molybdène dans les verres d'intérêt nucléaire : Etude structurale (1999).
[30] W. J. Weber, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (7) (1993) 1729.
[31] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, *J. Mater. Res.* **13** (6) (1998) 1434.

[32] H. Li, J. D. Vienna, P. Hrma, M. J. Schweiger, D. E. Smith, M. Gong, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries II **72** (1996) 399.
[33] M. S. Gardner, J. D. Vienna, G. F. Piepel, H. Li, *Ceram. Trans.* **87** (1998) 199.
[34] D. Zhao, L. L. Davis, L. Li, C. S. Palenik, L. M. Wang, D. M. Strachan, R. C. Ewing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **608** (2000) 683.
[35] Y. Zhang, A. Navrotsky, H. Li, L. Li, L. L. Davis, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **296** (2001) 93.
[36] L. Li, D. M. Strachan, L. L. Davis, H. Li, M. Qian, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556** (1999) 329.
[37] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *J. Non-Cryst. Solids* **272** (2000) 46.
[38] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *Ceram. Trans.* **107** (2000) 131.
[39] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **283** (2001) 237.
[40] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **281** (2001) 189.
[41] M. Qian, L. Li, H. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 1.
[42] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, D. K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids* **278** (2000) 35.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES

DU VERRE A.

ÉLABORATION DE SÉRIES DE VERRES

CHAPITRE 3
CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DU VERRE A. ÉLABORATION DE SÉRIES DE VERRES

Dans un premier temps, les caractéristiques physico – chimiques du verre retenu, nommé Verre A (cf. Chapitre 2) et de son correspondant "simplifié", le Verre AS, vont être décrites (T_g, viscosité, tendance à la cristallisation et durabilité chimique). Ces données nous permettront de comparer les verres "complet" et "simplifié" et de justifier la simplification effectuée entre les deux systèmes.

Dans un second temps, les comportements des quatre terres rares (La, Ce, Pr et Nd) utilisées dans les verres pour simuler l'ensemble des terres rares et actinides des solutions de produits de fission seront comparés, avec le cas particulier du cérium qui possède usuellement deux degrés d'oxydation stables dans les verres (III et IV).

Enfin, dans le but d'étudier la structure du verre et plus particulièrement la nature de l'environnement de la terre rare dans la matrice sélectionnée (ce qui fera l'objet des chapitres 4 et 6), plusieurs séries de verres ont été élaborées à partir de la composition du verre AS, au sein desquelles des variations de pourcentages d'oxydes ont été effectuées. Le but de chaque série et la présentation des compositions de verres seront abordés dans la dernière partie de ce chapitre.

I. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DU VERRE A (COMPLET), DU VERRE AS (SIMPLIFIÉ). COMPARAISON AVEC LE VERRE R7T7

A. Caractéristiques physico – chimiques des verres A et AS et justification de la simplification effectuée entre les systèmes "complet" et "simplifié"

1. Compositions des verres A et AS

Les compositions des verres A "complet" et AS "simplifié" proposées pour l'incorporation du nouveau spectre de déchets sont présentées dans le Tableau 1 (% molaires et massiques).

Par analyse chimique du verre AS, il a été vérifié qu'il n'existe aucune perte notable des éléments bore et sodium lors de l'élaboration des verres réalisée à 1300°C.

Le verre A contient 3,41 % molaires (soit 15 % massiques) de terres rares et le verre AS 3,6 % molaires (soit 16,33 % massiques) dans les rapports molaires **La / Ce / Pr / Nd de 0,43 / 0,45 / 0,21 / 1 pour le verre A et de 0,48 / 0,45 / 0,21 / 1 pour le verre AS** (quasiment ½ / ½ / ¼ / 1). Ces rapports sont ceux des terres rares au sein de solutions de déchets en ayant pris également en compte les substitutions réalisées (Chapitre 2).

oxydes	Verre A (% molaire)	Verre A (% massique)	Verre AS (% molaire)	Verre AS (% massique)
SiO_2	59,70	47,70	61,79	50,70
B_2O_3	8,64	8,00	8,94	8,50
Al_2O_3	2,95	4,00	3,05	4,25
Na_2O	8,49	7,00	14,41	12,19
CaO	5,36	4,00	6,32	4,84
ZrO_2	1,83	3,00	1,89	3,19
Li_2O	5,03	2,00	-	-
Fe_2O_3	1,03	2,19	-	-
NiO	0,31	0,31	-	-
Cr_2O_3	0,19	0,38	-	-
P_2O_5	0,21	0,39	-	-
SrO	0,30	0,42	-	-
MoO_3	1,20	2,30	-	-
MnO_2	0,28	0,32	-	-
Cs_2O	0,40	1,49	-	-
BaO	0,44	0,91	-	-
TeO_2	0,15	0,33	-	-
Y_2O_3	0,09	0,26	-	-
La_2O_3	0,70	3,02	0,81	3,60
Ce_2O_3	0,73	3,20	0,76	3,40
Pr_2O_3	0,34	1,50	0,35	1,59
Nd_2O_3	1,63	7,28	1,68	7,74

Tableau 1. Compositions molaires et massiques des verres A "complet" et AS "simplifié".

2. Caractéristiques physico-chimiques des verres A et AS

Sont succinctement présentés dans le tableau suivant les résultats des différentes méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude de formulation du verre A (Annexe 5). Par ailleurs, une étude par microscopie électronique en transmission du verre AS a montré qu'il n'existait aucune séparation de phase au sein du verre.

	Verre A ("complet")	Verre AS ("simplifié")
Viscosité à 1300°C	41 dPa.s	62 dPa.s
ATD (granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min)		
T_g	552°C	600°C
	T_g (Verre AS) > T_g (Verre A) car des éléments fluidifiants ont été éliminés ou substitués dans le verre simplifié par rapport au verre complet (exemple du lithium substitué par le sodium moins fluidifiant) (cf. mesures de viscosité).	
T_p (pic exothermique de cristallisation)	Non visible (faible tendance à cristalliser)	Non visible (faible tendance à cristalliser)
Comportement en dévitrification		
Descente en température (1°C/min) TT 2h à (T_g + 20°C) + 1h à 820°C	Très faible cristallisation (voir ci-dessous)	
Tests de lixiviation		
vitesse initiale de lixiviation V_0 (g/m²/j) (traceur de l'altération : bore)	V_0 = 0,51 g/m²/j (avec 96 % des terres rares (cas du néodyme) retenues dans la pellicule d'altération)	V_0 = 0,46 g/m²/j (avec 93 % des terres rares retenues dans la pellicule d'altération)
vitesse résiduelle de lixiviation V_r (g/m²/j) (traceur de l'altération : bore) avec un pH de ~ 9,5	$V_r = 1,9\ 10^{-3}$ g/m²/j	$V_r = 1,5\ 10^{-3}$ g/m²/j

Comportement des verres A et AS en dévitrification

Pour simuler le refroidissement des colis de verres après coulée, qui s'effectue à une vitesse de l'ordre de 60°C/h, **les verres A et AS ont été soumis à une descente lente en température à la vitesse de 60°C/h (= 1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C)**. Ce traitement ne fait intervenir qu'une étape de croissance sans étape préliminaire de nucléation. De ce fait, la croissance s'effectue à partir de sites de nucléation hétérogène (souvent à partir de la surface du platine) et engendre une cristallisation hétérogène. A l'issue de ce traitement, les échantillons obtenus ne sont quasiment pas dévitrifiés (Figure 1). Ceci corrobore les résultats de l'étude préliminaire (Chapitre 2) obtenus pour le verre AS (=Verre 7S) pour un traitement thermique de 2h à (T_g + 20°C) et de 1h à 820°C. Ici encore, il apparaît que l'unique phase susceptible de cristalliser au sein des verres A et AS est la phase apatite de composition proche de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$. D'après l'aspect des échantillons et l'ensemble des clichés MEB, la cristallisation apparaît légèrement plus importante pour les verres "simplifiés" que pour les verres "complets". Pour ces derniers, la composition et l'organisation relativement complexe du réseau vitreux (grand nombre d'oxydes) peuvent engendrer des difficultés de diffusion des éléments constitutifs de la phase cristalline, et donc une vitesse de cristallisation moins importante qu'au sein des verres simplifiés.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus ne sont toutefois constitués que d'un dôme amorphe pour les deux verres traités (aucun pic de diffraction présent), ce qui est caractéristique des matériaux non cristallins, signifiant que le pourcentage de cristaux formés est très faible.

Dans le but d'identifier la composition exacte de ces cristaux et de quantifier le rapport entre les terres rares incorporées dans cette phase, des analyses par microsonde électronique ont été réalisées (Annexe 5). La plus grande résolution de la microsonde par rapport à l'EDX permet d'éviter les éventuels phénomènes de recouvrement de pics d'énergie de certains éléments et obtenir ainsi des résultats plus quantitatifs.

En considérant, dans la formule de la phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (soit $Ca_2TR_8Si_6O_{26}$), le nombre d'atomes d'oxygène par unité formulaire fixe à 26 (bien que les cristaux d'apatite puissent être déficitaires en oxygène[1]), la composition des cristaux qui cristallisent lors de la descente en température au sein des verres A et AS peut être exprimée comme suit :

Verre A : $Ca_{2,70}\,(Nd_{3,74}\,Pr_{0,83}\,Ce_{1,64}\,La_{1,40})\,Si_{5,94}\,O_{26}$ soit $Ca_{2,70}TR_{7,61}Si_{5,94}\,O_{26}$

Verre AS : $Ca_{2,76}\,(Nd_{3,42}\,Pr_{0,85}\,Ce_{1,58}\,La_{1,61})\,Si_{6,03}\,O_{26}$ soit $Ca_{2,76}TR_{7,46}\,Si_{6,03}\,O_{26}$

Les compositions des cristaux d'apatite pour les deux verres sont très proches, confirmant le fait qu'il n'existe a priori pas d'incorporation notable d'autres éléments que Si, Ca et TR au sein de l'apatite, autant pour le verre "simplifié" que "complet". Le sodium, susceptible de migrer sous l'impact d'un faisceau ponctuel d'électrons (section d'analyse ≈ 3 μm^2), n'est pas un élément facilement dosable au sein des cristaux car sa concentration estimée est généralement nettement moins forte que sa valeur réelle. Une possibilité pour éviter ce problème serait de défocaliser le faisceau sur une plus grande surface que 3 μm^2 (environ 50 μm^2), ce qui n'est pas réalisable pour nos cristaux (Annexe 5). La présence de sodium au sein des cristaux d'apatite est toutefois exclue, car le dosage de cet élément dans les cristaux est inférieur à la limite de détection alors que sa concentration analysée au sein du verre parent, bien que nettement amoindrie lors des pointés de 3 μm^2, est tout à fait détectable.

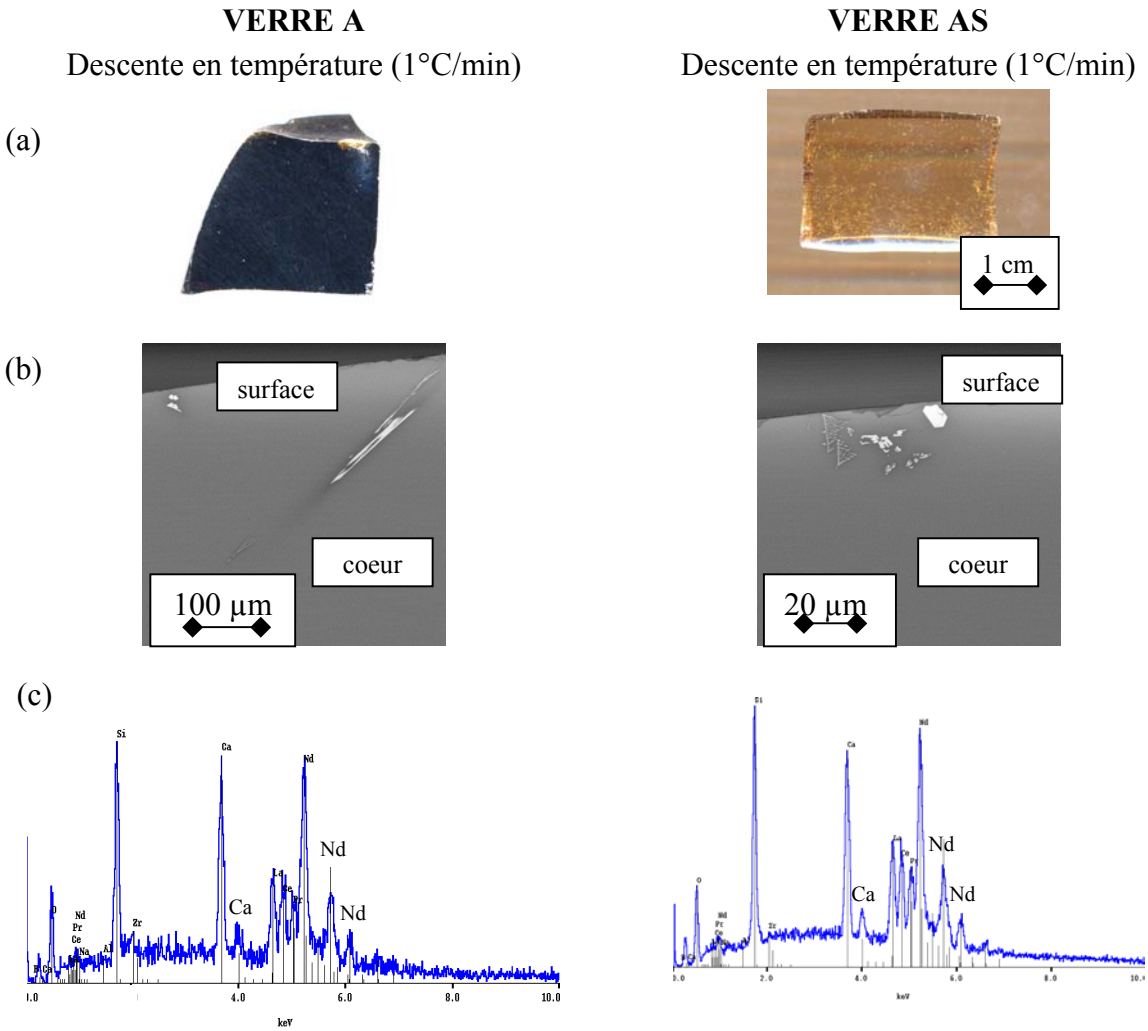


Figure 1. (a) Photos, (b) clichés MEB (électrons rétrodiffusés) et (c) spectres EDX de la phase apatite au sein des verres A et AS ayant subi une descente en température 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).

Remarque 1: Par rapport à l'unité formulaire $Ca_2TR_8Si_6O_{26}$, les cristaux d'apatite renferment ici un léger excès en calcium et un léger défaut en terres rares et la somme des stoechiométries (Ca + TR) > 10 (sachant qu'une apatite est définie comme suit : $M_{10}Si_6O_{26}$ avec M = Ca + TR). Ce résultat pourrait signifier que la phase apatite renferme des lacunes d'oxygène[1] avec une composition exprimée ainsi : $Ca_{2+x}TR_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-0,5.x}$. En ramenant le nombre de (Ca + TR) à 10, la composition de la phase apatite dans le verre A serait dans ce cas $Ca_{2,62}TR_{7,38}Si_{5,76}O_{25,22}$ et celle du verre AS $Ca_{2,70}TR_{7,30}Si_{5,90}O_{25,44}$.

Les rapports des concentrations atomiques (ou molaires) entre les quatre terres rares La / Ce / Pr / Nd incorporées au sein des cristaux et présentes initialement dans les verres parents sont les suivants :

- Phase apatite du verre A, La / Ce / Pr / Nd : 0,37 / 0,44 / 0,22 / 1,
  Verre parent A, La / Ce / Pr / Nd : 0,43 / 0,45 / 0,21 / 1.
- Phase apatite du verre AS, La / Ce / Pr / Nd : 0,47 / 0,46 / 0,25 / 1,
  Verre parent AS, La / Ce / Pr / Nd : 0,48 / 0,45 / 0,21 / 1.

Il apparaît que les quatre terres rares sont incorporées dans la phase apatite dans des proportions très voisines de celles du verre parent, ce qui signifie qu'il n'existe pas de ségrégation préférentielle de l'une ou l'autre des quatre terres rares au sein de la phase cristalline. Ceci n'est pas très surprenant car les rayons ioniques des quatre premières terres rares sont relativement proches et des coefficients de partage voisins entre la phase cristalline et le verre parent sont attendus pour les quatre lanthanides. Ceci corrobore également les résultats obtenus par Li et al.[2]. En effet, ceux-ci n'ont mis en évidence aucune ségrégation préférentielle de lanthane ou de gadolinium au sein de leurs cristaux d'apatite (même rapport molaire La / Gd entre les phases cristallines et les verres parents).

Par ailleurs, **un traitement thermique long de 100 heures à 870°C a été réalisé sur le verre A "complet"** (après 5 h de nucléation à 580°C) pour observer si, dans des conditions thermiques fortement pénalisantes, d'autres phases cristallines seraient susceptibles de se former au sein du verre (comme dans le Chapitre 2 pour le verre 1). A l'issue de ce traitement thermique, deux types de cristaux sont présents dans la masse du verre (observation au MEB en électrons retrodiffusés, Figure 2) : des cristaux blancs d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (avec TR = La, Ce, Pr et Nd) présents en forte majorité, répartis uniformément dans la masse du verre et des cristaux gris (forme de trèfles) de molybdate de calcium $CaMoO_4$ présents en très faible proportion, répartis de façon éparse au sein du verre.

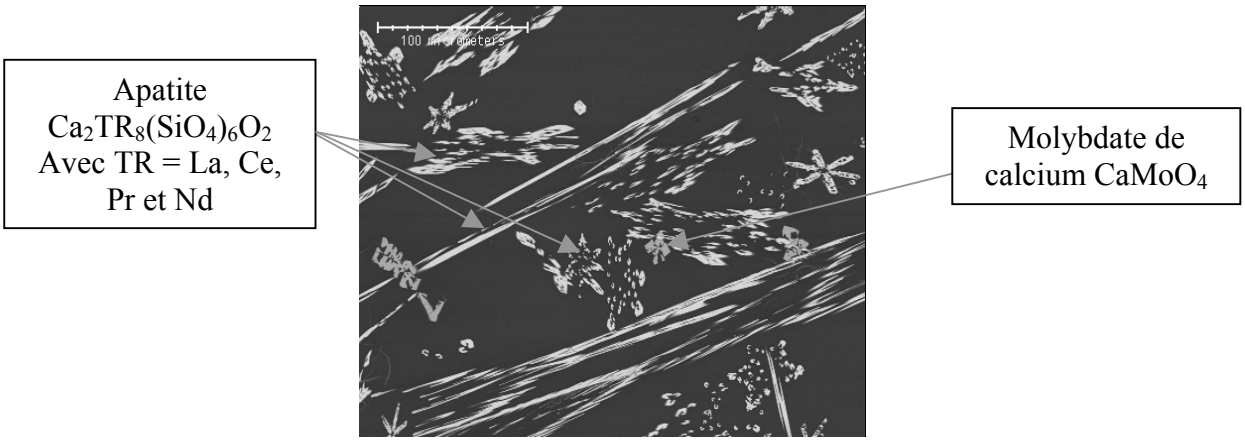


Figure 2. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés du verre A traité 5h à 580°C puis 100h à 870°C.

3. Conclusion

Le verre A possède des caractéristiques physico – chimiques convenant tout à fait aux critères imposés pour une bonne matrice de confinement (très bonne capacité d'accueil de l'ensemble des déchets à confiner, très bonne viscosité à la coulée, température de transition vitreuse de 552°C, très faible tendance à la cristallisation aussi bien en descente en température que lors d'un traitement thermique, très faible vitesse de lixiviation).

Par ailleurs, les deux verres "complet" A et "simplifié" AS ont des comportements et des caractéristiques physico – chimiques tout à fait similaires. Les seules différences observées entre les deux systèmes sont intrinsèquement liées à la réduction du nombre d'oxydes dans le système "complet" (T_g, viscosité, tendance à la cristallisation plus faible dans le système "complet"). Ces deux systèmes étant somme toute très proches, il semble tout à fait envisageable de prendre le verre AS comme verre de base pour la suite.

B. Comparaison du verre A au verre R7T7

Les différentes caractéristiques physico – chimiques des verres A et R7T7 sont comparées dans le Tableau 2 (la composition du verre R7T7 a été indiquée au Chapitre 1 et celle du verre A au début du Chapitre 3).

	Verre A	**Verre R7T7**
Température d'élaboration	1300°C	1150°C
Viscosité à la coulée	1300°C : 41 dPa.s	1100°C : 87 dPa.s
T_g	552°C	515°C
Traitement thermique de 100h Nature des phases formées	A 870°C : - $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ - $CaMoO_4$	A 780°C : - $CaMoO_4$ - CeO_2 - $ZnCr_2O_4$ - $NaAlSi_3O_8$ - silicophosphates
Durabilité chimique	V_0 = 0,51 g/m²/j V_r = 1,9 10^{-3} g/m²/j	V_0 = 2 g/m²/j V_r = 4 10^{-3} g/m²/j

Tableau 2. Caractéristiques physico – chimiques des verres A et R7T7

Le verre A possède des performances globalement améliorées par rapport au verre de confinement actuel R7T7. Ce verre doit être élaboré à plus haute température, car la viscosité mesurée à 1200°C et 1300°C est respectivement égale à 103 et 41 dPa.s. Cette gamme de viscosité impose donc une température d'élaboration comprise entre ces deux valeurs.

La température de transition vitreuse mesurée par ATD sur les verres A et R7T7 est respectivement égale à 550 et 515°C. Ce gain de T_g de 35°C permet d'augmenter de 20% la charge thermique des verres, ce qui est satisfaisant par rapport à l'application visée.

D'autre part, une nette amélioration de la durabilité des verres a été mise en évidence au travers des deux tests réalisés. La vitesse initiale d'altération à 100°C mesurée en soxhlet sur le bore est de 0,51 $g.m^{-2}.j^{-1}$ soit une valeur plus faible d'un facteur 4 par rapport au verre actuel. En lixiviation statique à 90°C avec un rapport S/V de 80 cm^{-1}, les pertes de masse normalisées en bore à 7 jours sont de 0,1 $g.m^{-2}$ soit une valeur 2 fois plus faible que celle obtenue pour le verre R7T7. Le même écart est obtenu sur la vitesse d'altération mesurée entre 7 et 56 jours, soit respectivement 2 et 4 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre A et le verre R7T7. Par ailleurs, il apparaît que le verre A ayant subi un refroidissement lent de 1°C/min voit

ces performances de durabilité légèrement améliorées avec une perte de masse à normalisée en bore à 7 jour de 0.07 $g.m^{-2}$ et une vitesse de d'altération entre 7 et 28 jours de 1.2 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$.

L'ensemble des résultats obtenus est donc satisfaisant. Toutefois, ils ne sont pas suffisants pour tirer des conclusions définitives sur le comportement à long terme de ce verre.

C. Conclusion

Il a été vérifié, dans cette première partie, que les verres A et AS possèdent des propriétés physico – chimiques tout à fait comparables, justifiant par là même les simplifications réalisées au sein du système de verre "complet". L'étude du verre sélectionné peut donc être réalisée à partir du verre "simplifié" AS.

Toutefois, dans l'objectif de sonder structuralement l'environnement de la terre rare dans le verre, la présence simultanée des quatre premiers lanthanides au sein du verre AS peut s'avérer fortement gênante. En effet, dans le cadre de techniques de caractérisation de l'environnement des terres rares (comme l'absorption optique ou l'EXAFS par exemple), des problèmes expérimentaux peuvent apparaître. Ainsi, dans le cadre de l'EXAFS des terres rares, les oscillations observées sur les spectres, provoquées par des phénomènes de rétrodiffusion entre la terre rare sondée et les premiers et seconds voisins (voir Chapitre 6) vont être perturbées par les seuils d'absorption L_{III} très proches des autres lanthanides présents dans le verre.

Il apparaît donc nécessaire de n'introduire qu'une seule terre rare à la fois dans le verre AS pour mener à bien les études structurales. Toutefois, il faut vérifier au préalable que les quatre terres rares (La, Ce, Pr et Nd) jouent des rôles relativement similaires au sein du verre (hormis le cérium, connu pour posséder des propriétés assez différentes des autres terres rares, en raison de la co-existence de ses deux degrés d'oxydation (III et IV) dans les verres).

II. ÉTUDE COMPARATIVE DES QUATRE TERRES RARES (La, Ce, Pr et Nd) AU SEIN DU VERRE AS

Dans cette étude, le verre AS a été élaboré en substituant l'ensemble des quatre terres rares (La, Ce, Pr et Nd) par une seule, successivement le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme. Ces verres, contenant chacun 16 % massiques de terres rares, seront notés "AS-TR16", avec TR = La, Ce, Pr ou Nd. Comme la substitution a été réalisée par les pourcentages massiques, le pourcentage molaire des différentes terres rares dans les quatre verres évolue très légèrement, allant de 3,67 % molaires de La_2O_3 à 3,56 % de Nd_2O_3.

A cause de la co-existence de ses deux états d'oxydation stables (III et IV) dans les verres, le cérium présente un comportement différent des autres terres rares (La, Pr et Nd entre autres)[3].

A. Cas particulier du verre AS contenant du cérium

Le premier verre "AS-Ce16" (verre AS contenant 16 % massiques de cérium) a été élaboré sous air, à 1300°C, dans les mêmes conditions opératoires que l'ensemble des autres verres de cette étude (Annexe 5). L'échantillon, après coulée, est totalement hétérogène à l'oeil nu et présente de nombreux cristaux blancs – non analysés – en surface et dans le coeur. Il apparaît donc que le cérium, à cette teneur dans le verre, est partiellement insoluble. Lors de l'élaboration des verres contenant du cérium, un équilibre se crée entre les formes oxydée Ce(IV) et réduite Ce(III), cette dernière étant plus soluble dans le verre car possédant une force de champ plus faible. De précédentes études[3], menées sur des compositions de type R7T7 ont mis en évidence le fait qu'au-delà de la limite de solubilité du cérium dans le verre, des hétérogénéités de type CeO_2 apparaissent dans le verre pour la forme oxydée Ce(IV) et des cristaux d'apatite de cérium pour la forme réduite Ce(III). Pour augmenter la solubilité du cérium, il est donc nécessaire de déplacer l'équilibre Ce(IV) / Ce(III) vers la forme réduite. Accroître la proportion de Ce(III) dans le verre peut être notamment réalisé en élaborant le verre à plus haute température, ou sous atmosphère d'argon ou encore en utilisant un réducteur puissant initialement introduit dans le mélange vitrifiable, tel que le nitrure d'aluminium AlN[3]. La réaction attendue avec ce composé est la suivante :

$$6\ CeO_2 + 2\ AlN \rightarrow 3\ Ce_2O_3 + Al_2O_3 + N_2\,(g)$$

Dans notre cas, la température d'élaboration n'a pas été modifiée, pour les raisons de contraintes technologiques indiquées précédemment (Chapitre 1), mais un verre contenant 16 % massiques d'oxyde de cérium (Ce_2O_3) et environ 1 % massique de nitrure d'aluminium AlN (en introduisant en conséquence une quantité moindre de Al_2O_3 dans le mélange) a été élaboré, sous air, à 1300°C. Le verre "AS-Ce16-AlN" ainsi obtenu est parfaitement transparent et homogène à l'oeil nu (Figure 3), ce qui signifie qu'une forte proportion de cérium a été réduite en Ce(III).

Figure 3. Photo du verre AS-Ce16-AlN contenant 16 % massiques d'oxyde de cérium obtenu après ajout de 1 % massique de nitrure d'aluminium AlN dans le mélange vitrifiable.

Dans le but d'identifier les phases susceptibles de cristalliser au sein du verre AS-Ce16-AlN, un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g (= 590 - 595°C) + 20°C) et de croissance de 30h à 870 °C a été réalisé. La durée de l'étape de croissance a été fixée à 30h pour l'ensemble des verres traités thermiquement, car cette durée représente un bon compromis en terme de cristallisation entre tous les verres étudiés (à l'issue des 30 h de croissance, tous les verres, même ceux possédant une très faible tendance à cristalliser, sont partiellement dévitrifiés, voir Chapitre 4). De même, la température de croissance a été choisie en fonction d'un grand nombre de thermogrammes ATD de verres dans une zone de température où la vitesse de cristallisation est importante (proche des éventuels pics exothermiques de cristallisation des thermogrammes d'ATD).

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de verre AS-Ce16-AlN après traitement thermique (Figure 4) révèle la co-existence de deux phases cristallines au sein du verre : CeO_2 et apatite au cérium. Ces résultats indiquent que tout le cérium n'a vraisemblablement pas été réduit sous forme Ce(III) et qu'il existe encore, en faibles proportions, du Ce(IV) susceptible de cristalliser sous forme CeO_2.

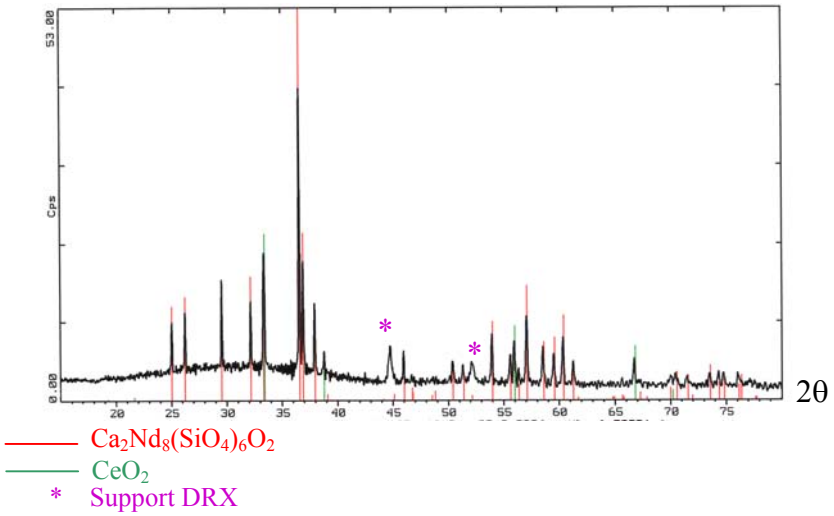


Figure 4. Diffractogramme de rayons X du verre AS-Ce16-AlN traité thermiquement 2h à 610°C et 30h à 870 °C.

A partir de la position des pics de diffraction de la phase cristalline apatite, les paramètres de maille ont été affinés dans le système hexagonal (la précision des paramètres obtenus n'est certainement pas optimale à cause de la présence simultanée d'une autre phase cristalline – ici CeO_2 – dans le verre conduisant à un recouvrement de quelques pics de diffraction pour les deux phases) : a = 9,5346 (2) Å, c = 7,0206 (2) Å et V = 552,7 (3) $Å^3$ (une comparaison de ces paramètres avec ceux des verres dévitrifiés contenant La, Pr ou Nd sera présentée dans le paragraphe B).

Des analyses de microsonde ont également été réalisées, en particulier pour déterminer la composition exacte de la phase apatite cristallisant dans ce verre (les cristaux de CeO_2 sont de taille trop faible (0,5 à 1 μm^2) pour être analysés). Les cristaux d'apatite sont de composition $\mathbf{Ca_{3,50}\,Ce_{6,74}\,Si_{6,19}\,O_{26}}$. Il apparaît que la quantité de cérium par unité formulaire est plus faible que celle des autres terres rares dans les cristaux d'apatite des verres A, AS, AS-La16, AS-Pr16 ou AS-Nd16 (voir dans le paragraphe B). Ceci peut être dû au fait que le cérium, existant dans ce verre sous deux degrés d'oxydation (III et IV), est présent sous forme trivalente en moindre proportion que celle des autres terres rares dans les verres AS-La16, AS-Pr16 ou AS-Nd16 au sein desquels la totalité des terres rares se trouve sous forme trivalente. D'autre part, l'hypothèse qu'une proportion de Ce^{4+} soit incorporée dans la phase apatite est a priori rejetée. En effet, au sein de la phase apatite, les terres rares sont localisées dans les sites du calcium. Or le rayon ionique de la

terre rare tétravalente (0,97 Å pour une coordinence moyenne de VIII) est plus faible que celui de Ca^{2+} (1,12 Å), (l'accord entre les rayons ioniques de Ca^{2+} et de Ce^{3+} est nettement meilleur car le rayon ionique de ce dernier est de 1,14 Å pour la même coordinence) (Tableau 4)[4].

Ces différents résultats montrent que l'ajout de nitrure d'aluminium est essentiel pour aider à solubiliser les 16 % massiques d'oxyde de cérium dans le verre AS, sans changer notablement les propriétés du verre, en terme de dévitrification notamment.

Remarque : Une possibilité pour vérifier s'il n'existe pas de présence résiduelle d'azote (provenant de AlN) au sein du réseau vitreux après élaboration du verre est d'effectuer un traitement thermique du verre. Sa présence est alors détectée si celui-ci cristallise sous forme de nitrure de bore. Dans notre cas, la présence de cette phase cristalline n'a pas été observée, signifiant que l'ensemble de l'azote a dû être volatilisé au cours de l'élaboration du verre.

B. Etude comparative des trois terres rares (La, Pr et Nd) au sein du verre AS

Contrairement au cas précédent, les terres rares La, Pr et Nd sont toutes trois présentes dans les verres sous forme trivalente. Le cas du praséodyme est toutefois particulier puisqu'il est introduit sous forme Pr_6O_{11} dans le mélange vitrifiable (mélange de Pr^{3+} et Pr^{4+}) et est totalement réduit sous forme trivalente lors de l'élaboration des verres[5]. Les verres AS-La16, AS-Pr16 et AS-Nd16, contenant respectivement 16 % massiques de La_2O_3, de Pr_2O_3 et de Nd_2O_3 ont été élaborés dans les conditions opératoires classiques à 1300°C (Annexe 5). Les verres obtenus sont homogènes et transparents, respectivement blanc, vert et bleu - violet (Figure 5).

Figure 5. Photos des verres AS-La16, AS-Pr16 et AS-Nd16 contenant respectivement 16 % massiques de (a) La_2O_3 (La^{3+} ($4f^0$), incolore car pas de transition dans le visible), (b) Pr_2O_3 (Pr^{3+} ($4f^2$), coloré car transition f-f dans le visible) et (c) Nd_2O_3 (Nd^{3+} ($4f^3$), coloré car transition f-f dans le visible).

Les caractéristiques physico – chimiques des trois verres sont présentées au sein du Tableau 3 (cf. Annexe 5 pour détails expérimentaux), avec celles du verre AS pour comparaison.

	Verre AS	Verre AS-La16	Verre AS-Pr16	Verre AS-Nd16
Viscosité	*1200°C :* 167 dPa.s *1300°C :* 62 dPa.s	*1200°C :* 157 dPa.s *1300°C :* 59 dPa.s	*1200°C :* 177 dPa.s *1300°C :* 67 dPa.s	*1200°C :* 184 dPa.s *1300°C :* 68 dPa.s
T_g	600°C	590°C	595 - 600°C	610°C
Durabilité chimique	V_0 = 0,46 g/m²/j V_r = 1,5 10^{-3} g/m²/j	V_0 = 0,53 g/m²/j V_r = 2 10^{-3} g/m²/j	V_0 = 0,47 g/m²/j V_r = 2 10^{-3} g/m²/j	V_0 = 0,35 g/m²/j V_r = 3 10^{-3} g/m²/j

Tableau 3. Caractéristiques physico – chimiques des verres AS-La16, AS-Pr16 et AS-Nd16. Celles du verre AS sont reportées comme référence.

D'après l'ensemble de ces résultats, il apparaît tout d'abord que plus le rayon de la terre rare est important, plus la viscosité des verres est faible. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus le rayon de

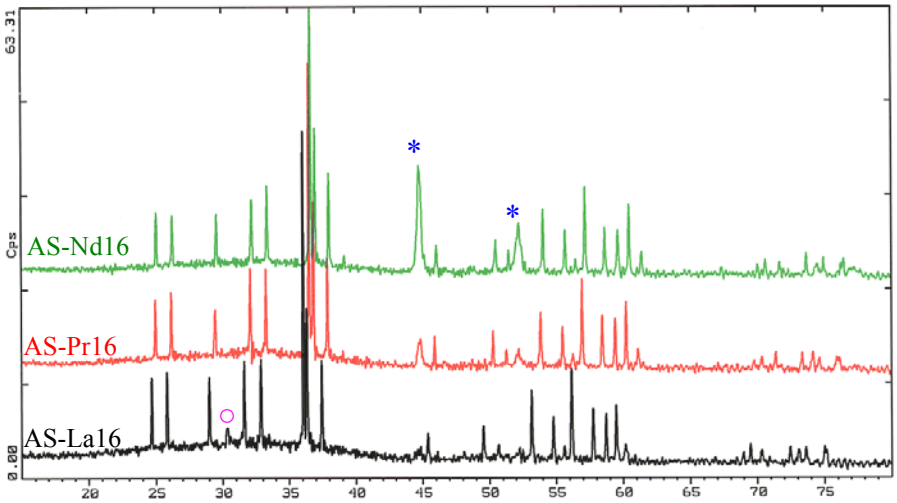
la terre rare est élevé, moins sa force de champ* est importante et donc moins la liaison TR – O est forte, conduisant à une fonte moins visqueuse à la coulée.

Egalement, il apparaît que la température de transition vitreuse (T_g) augmente avec le numéro atomique de la terre rare, comme cela a déjà été observé dans d'autres études sur des verres silicates ou borates de terres rares[6]. Ce résultat est par ailleurs en accord avec les mesures de viscosité réalisées en fonction de la température.

Enfin, les durabilités chimiques des trois verres sont très semblables, comparables à celle du verre AS contenant l'ensemble des quatre terres rares, avec rétention de 90 à 95 % du lanthanide au sein de la pellicule d'altération dans chaque cas.

Les trois verres ont également été comparés en terme de tendance à la dévitrification en étant **traités thermiquement par nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et croissance de 30h à 870°C**. Les trois échantillons apparaissent alors fortement cristallisés en surface (épaisseur d'environ 1 mm) et de façon éparse dans le coeur.

Dans tous les cas, la cristallisation d'une phase apatite respectivement riche en lanthane, en praséodyme ou en néodyme est mise en évidence par diffraction des rayons X dans les échantillons traités thermiquement. Dans le cas du verre AS-La16, une autre phase est également présente ($La_2Si_2O_7$), mais en faible proportion (Figure 6).



* Support DRX ○ $La_2Si_2O_7$

Figure 6. Diffractogrammes de rayons X des trois verres AS-La16, AS-Pr16 et AS-Nd16 traités thermiquement 2h à (T_g + 20°C) et 30h à 870 °C.

Ces résultats sont confirmés par l'étude MEB réalisée sur les trois échantillons dévitrifiés (Figure 7). Il apparaît ainsi que l'apatite est l'unique phase cristallisant dans les verres AS-Pr16 et AS-Nd16 et est la phase majoritaire présente au sein du verre AS-La16. Toutefois, au sein de ce dernier verre sont également présents, en faible proportion, des cristaux de microstructure différente de l'apatite (géométrie non hexagonale, cristaux rassemblés sous forme "d'arêtes", Figure 7 (a), cliché et spectre du dessous), riches en silicium et lanthane et appauvris en calcium par rapport à l'apatite d'après les spectres EDX.

* La force de champ est définie par le rapport Z/a^2, avec Z la valence de la terre rare et a, la distance terre rare – oxygène

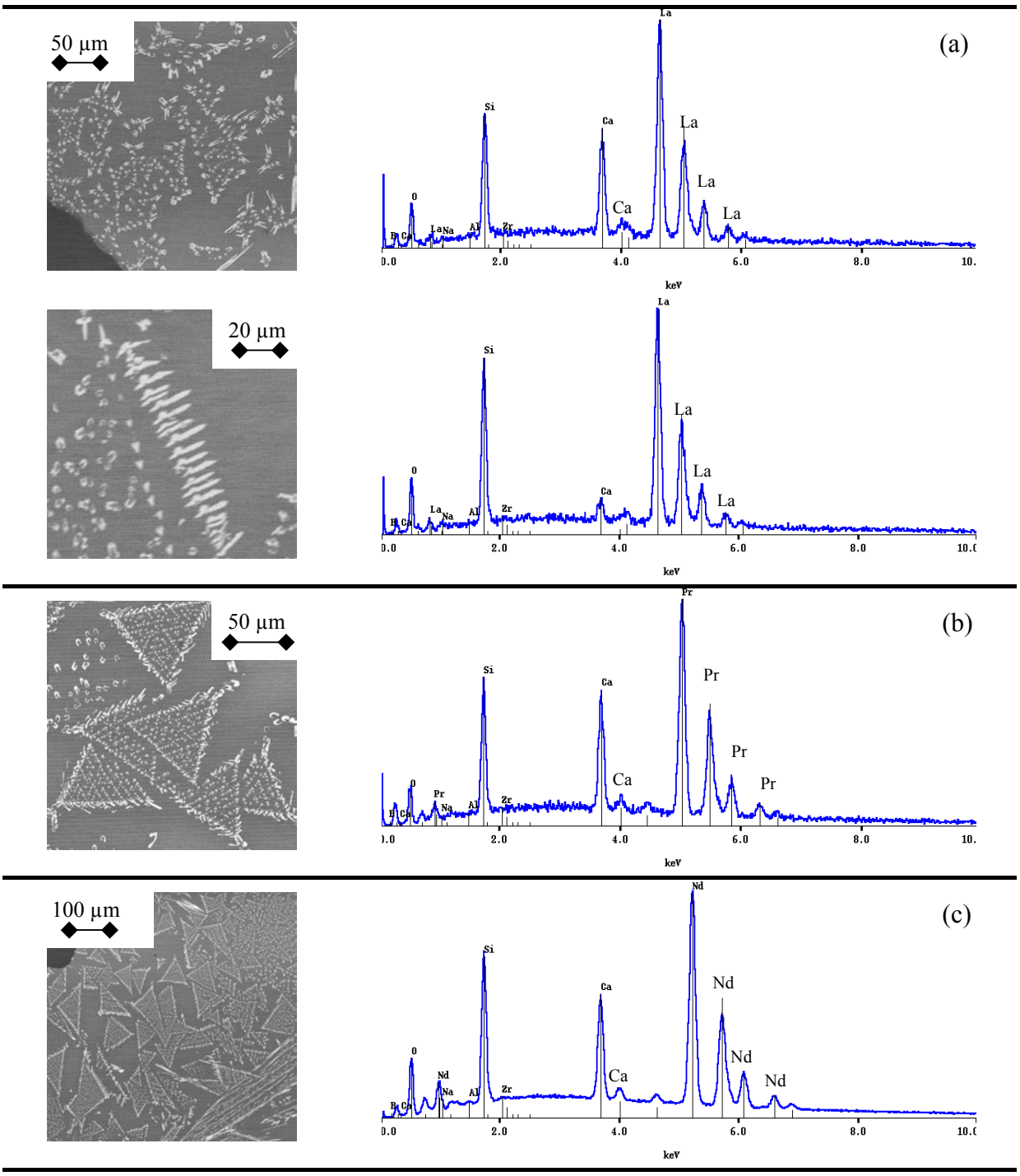


Figure 7. Clichés MEB et spectres EDX des cristaux d'apatite présents dans les verres (a) AS-La16, (b) AS-Pr16 et (c) AS-Nd16 traités thermiquement 2h à (T_g + 20°C) et 30h à 870 °C. Dans le cas du verre AS-La16 sont également présentés un cliché MEB et un spectre EDX de la phase minoritaire de silicate de lanthane.

La composition de ces cristaux a été déterminée par microsonde (au sein des échantillons traités thermiquement) en fixant le nombre d'atomes d'oxygène à 26 par unité formulaire :

Verre AS-La16 : - $Ca_{2,71}\,La_{7,71}\,Si_{5,86}\,O_{26}$ (apatite)
- $Ca_{0,15}\,Na_{0,11}\,La_{1,88}\,Si_{1,91}\,B_{0,10}\,O_7$ (~ $La_2Si_2O_7$)

Verre AS-Pr16 : $Ca_{2,79}\,Pr_{7,28}\,Si_{6,14}\,O_{26}$ (apatite)

Verre AS-Nd16 : $Ca_{2,48}\,Nd_{7,68}\,Si_{6,00}\,O_{26}$ (apatite)

Les compositions des cristaux d'apatite sont proches pour les différentes terres rares. La phase parasite, présente au sein du verre AS-La16, apparaît être un silicate de lanthane, de composition proche de $La_2Si_2O_7$, incorporant de faibles proportions de bore, de calcium et de sodium. La présence de cette phase supplémentaire, uniquement au sein du verre AS-La16, pourrait être due au fait que le rayon ionique de La^{3+} en coordinence VII et IX (il existe deux sites d'incorporation pour Ca^{2+} et TR^{3+} au sein de l'apatite, de coordinences VII et IX, cf. Annexe 3) est légèrement plus grand que celui de Ca^{2+} avec lequel il partage les mêmes sites au sein de l'apatite (Tableau 4). De ce fait, la formation d'une phase silicate de lanthane appauvrie en calcium peut être privilégiée.

	Rayons ioniques (Å)	
	Coordinence VII	**Coordinence IX**
Ca^{2+}	1,06 Å	1,18 Å
La^{3+}	1,10 Å	1,22 Å
Ce^{3+}	1,07 Å	1,20 Å
Ce^{4+}	0,97 Å (coordinence VIII)	
Pr^{3+}	0,98 Å (VI) / 1,13 Å (VIII)	1,18 Å
Nd^{3+}	0,98 Å (VI) / 1,11 Å (VIII)	1,16 Å

Tableau 4. Rayons ioniques des ions Ca^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Pr^{3+} et Nd^{3+} en coordinence VII et IX (coordinences des deux sites de l'apatite pour Ca^{2+} et TR^{3+})[4]. Dans quelques cas, il n'existe pas de données pour la coordinence VII ou IX, les valeurs des coordinences les plus proches sont alors données.

Sur la base des trois diffractogrammes (Figure 6), les paramètres de maille des différentes phases apatite ont été affinés dans le système hexagonal (Tableau 5). Pour comparaison, les paramètres de maille des cristaux d'apatite se formant dans le verre AS-Ce16-AlN sont également reportés dans le tableau, ainsi que ceux de la phase apatite formée au sein du verre AS traité thermiquement dans les mêmes conditions.

	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
AS	9,5521 (6)	7,0312 (6)	555,6 (1)
AS-La16	9,6494 (3)	7,1342 (4)	575,3 (1)
AS-Ce16-AlN	9,5346 (2)	7,0206 (2)	552,7 (3)
AS-Pr16	9,5512 (9)	7,0375 (1)	556,0 (2)
AS-Nd16	9,5212 (5)	7,0096 (6)	550,3 (1)

Tableau 5. Paramètres de maille de la phase apatite cristallisant au sein des verres AS, AS-La16, AS-Ce16-AlN, AS-Pr16 et AS-Nd16 traités thermiquement 2h à (T_g + 20°C) et 30h à 870 °C.

Les évolutions des paramètres de maille a et c ainsi que le volume de maille V pour la série des quatre verres sont présentées dans la Figure 8. Ces paramètres augmentent avec le rayon ionique des terres rares introduites dans les verres, hormis pour le verre AS-Ce16-AlN, dont le comportement est différent. Cette brutale diminution des paramètres de maille dans le cas du cérium pourrait être due au fait que la phase apatite renferme une quantité moindre de cérium par unité formulaire par rapport aux autres phases apatite-La, -Pr ou -Nd. Ce déficit en cérium est compensé au sein de l'apatite par une plus grande proportion de calcium, qui a un rayon ionique, en coordinence IX, légèrement plus faible (1,18 Å) que celui de Ce^{3+} (1,20 Å) (Tableau 4).

Notons que la tendance observée ici est en accord avec les travaux de Felsche[7] ou avec ceux de Fahey[1] réalisés sur des céramiques apatite silicatées sodiques ou calcique. Ces auteurs observent une augmentation des paramètres de maille de l'apatite avec le rayon ionique de la terre rare incorporée[7]. Fahey[1] a en particulier étudié la céramique apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, dont les paramètres de maille sont a

= 9,5291 (5) Å, c = 7,0222 (1) Å et V = 552,2 Å^3, très proches de ceux de la phase apatite se formant dans le verre AS-Nd16.

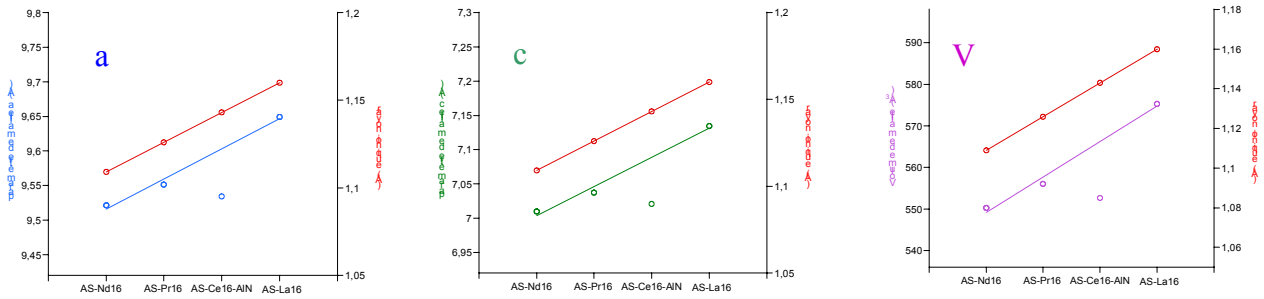


Figure 8. Evolution des paramètres de maille a et c (Å) et du volume de maille (Å^3) des phases apatites pour les verres AS-La16, AS-Ce16-AlN, AS-Pr16 et AS-Nd16 et comparaison avec les rayons ioniques des quatre terres rares (pour une coordinence moyenne de VIII)[4].

C. Bilan sur l'étude comparative des différentes terres rares au sein du verre AS

Le verre AS possède une très bonne capacité d'accueil pour les quatre première terres rares (La, Ce (à hauteur de 3,5 % massiques ou de 16 % avec AlN), Pr et Nd). De plus, les trois terres rares (lanthane, praséodyme et néodyme) présentent des comportements tout à fait similaires au sein du verre AS, également très proches de celui qu'elles possèdent, mélangées, au sein du verre AS. Les seules évolutions significatives observées au sein des trois verres sont liées aux variations de numéro atomique de la terre rare étudiée (et donc de son rayon ionique), provoquant des évolutions de T_g, de viscosité et de paramètres de maille au sein des phases apatites formées. Concernant la cristallisation, l'unique différence est la tendance que possède le verre AS-La16 à cristalliser en partie sous forme de silicate de lanthane de composition proche de $La_2Si_2O_7$, toutefois en très faibles proportions. La présence de cette dernière phase pourrait être due au fait que les ions La^{3+}, légèrement plus gros que les ions Ca^{2+}, ont des difficultés à s'insérer dans les sites du calcium de la phase apatite, ce qui entraîne la formation d'une autre phase cristalline, appauvrie en calcium.

Par ailleurs, il apparaît que le cérium présente un comportement légèrement différent par rapport aux trois verres précédents, dû à la co-existence de ses deux degrés d'oxydation III et IV dans le verre. Il s'avère en particulier que le cérium possède une très faible solubilité dans le verre AS (Ce(IV) très peu soluble). Néanmoins, l'ajout de nitrure d'aluminium permet la réduction d'une forte proportion de Ce(IV) en Ce(III), plus soluble. Enfin, la phase cristalline qui précipite après traitement thermique au sein du verre AS-Ce16-AlN est également majoritairement la phase apatite riche en cérium.

Remarque : Notons que les résultats de cette étude comparative des trois terres rares (La, Pr et Nd) sont tout à fait en accord avec ceux obtenus dans les travaux de Li et al. qui ont montré des comportements des terres rares La et Gd très semblables au sein de leurs verres aluminoborosilicatés (en terme de limite de solubilité notamment)[2, 8,9].

Dans le cas de notre étude structurale sur le verre AS, il est donc possible, dans le but de simplifier les études (en particulier pour l'utilisation de certaines méthodes spectroscopiques), de n'introduire qu'une seule terre rare (substitution de l'ensemble des quatre lanthanides par un seul). Le néodyme a été choisi, car d'une part il est le lanthanide le plus abondant dans le spectre de produits de fission (cf. Chapitre 1) et d'autre part, l'ion Nd^{3+} présente de nombreux avantages à être utilisé dans le cadre d'une étude structurale:

- De configuration [Xe] $4f^3\ 5d^0\ 6s^0$, l'ion Nd^{3+} peut être étudié par absorption et fluorescence optique. Certaines transitions entre le niveau fondamental de l'ion et ses niveaux excités,

largement étudiées dans la littérature (dans le cadre des matériaux lasers), donnent en particulier des informations sur l'environnement de la terre rare au sein du verre (distribution et nombre de sites) et sur la covalence de la liaison Nd-O (voir Chapitre 6).

- Par ailleurs, l'ion Nd^{3+} est paramagnétique et pourrait donc faire l'objet d'études par résonance paramagnétique électronique (RPE). Toutefois, cette caractéristique du néodyme peut également être nuisible dans le cadre d'études par résonance magnétique nucléaire (RMN), en raison de l'existence d'une interaction entre son spin électronique et le spin nucléaire des noyaux sondés par RMN (^{29}Si, ^{11}B ou ^{27}Al) pouvant provoquer un fort élargissement et un déplacement notable du spectre.

Dans le cadre des études RMN menées par la suite (Chapitre 6), le lanthane, espèce diamagnétique, sera préférentiellement choisi au néodyme dans certains verres de manière à éviter ce problème.

Pour la suite des études, différentes séries de verres ont été élaborées dans le système SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO – ZrO_2 – $\mathbf{Nd_2O_3}$ (cf. paragraphe III).

III. PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES SÉRIES DE VERRES DÉRIVÉES DU VERRE DE BASE AS

Suite à la mise au point de la composition du verre A pour l'application visée, le but de notre étude est d'étudier ce verre, et plus précisément le verre "simplifié" AS (nombre d'oxydes plus réduit) au niveau structural. En outre, il a été mis en évidence au Chapitre 2 que certains changements de composition pouvaient avoir une forte influence sur la tendance des verres à cristalliser. Par conséquent, il est tout à fait intéressant d'étudier l'effet de ces changements de composition sur la structure du verre. Dans ce but, plusieurs séries de verres, présentées dans ce paragraphe, ont été élaborées et caractérisées dans le système SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO – ZrO_2 – Nd_2O_3, en ne faisant varier au sein de chacune des séries qu'un seul rapport d'oxydes par rapport au verre de base AS.

Remarque 1 : Toutes les substitutions ont été effectuées à partir des **compositions molaires**.

Remarque 2 : Si les conditions opératoires d'élaboration des verres diffèrent du protocole expérimental exposé en Annexe 5, elles seront indiquées dans le texte (température d'élaboration en particulier).

A. Série de verres à pourcentage variable en néodyme : Série "Ndx"

La première série de verres élaborée, la série "Ndx", est une série de neuf verres au sein desquels des teneurs croissantes en terre rare ont été introduites (de 0 % à 30 % massiques de Nd_2O_3) (Tableau 6 et Tableau 7). Le verre de base AS-Nd16, contenant 16 % massiques de néodyme représente une valeur centrale.

% molaire	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	**Nd_2O_3**
Nd0	64,09	9,27	3,17	14,95	6,56	1,96	**0**
Nd1.3	63,93	9,25	3,16	14,91	6,54	1,96	**0,25**
Nd2.5	63,77	9,23	3,15	14,87	6,53	1,95	**0,5**
Nd5	63,40	9,17	3,13	14,78	6,49	1,94	**1,09**
Nd10	62,58	9,05	3,09	14,59	6,40	1,92	**2,37**
Nd16	61,82	8,94	3,05	14,41	6,33	1,89	**3,56**
Nd20	61,19	8,85	3,02	14,27	6,26	1,88	**4,53**
Nd25	60,30	8,72	2,98	14,06	6,17	1,85	**5,92**
Nd30	59,28	8,58	2,93	13,83	6,07	1,82	**7,49**

Tableau 6. Compositions molaires des verres de la série "Ndx". Le verre Nd16 correspond au verre AS-Nd16. $T_{élaboration}$ = 1300°C et coulée à 1400°C hormis pour les verres Nd25 et Nd30 élaborés à 1500°C pour éviter des problèmes de cristallisation à la coulée (limite de solubilité de Nd dépassée pour ces deux verres).

% massique	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	**Nd_2O_3**
Nd0	60,60	10,16	5,08	14,56	5,79	3,81	**0**
Nd1.3	59,80	10,03	5,01	14,38	5,71	3,76	**1,31**
Nd2.5	59,00	9,90	4,95	14,20	5,64	3,71	**2,60**
Nd5	57,25	9,60	4,80	13,77	5,47	3,60	**5,51**
Nd10	53,69	9,00	4,50	12,91	5,13	3,37	**11,40**
Nd16	50,68	8,50	4,25	12,19	4,84	3,19	**16,35**
Nd20	48,43	8,12	4,06	11,65	4,63	3,04	**20,07**
Nd25	45,44	7,62	3,81	10,93	4,34	2,86	**25,00**
Nd30	42,40	7,11	3,56	10,20	4,05	2,67	**30,01**

Tableau 7. Compositions massiques des verres de la série "Ndx". Le verre Nd16 correspond au verre AS-Nd16.

Le but de cette série est multiple. Il s'agit à la fois de déterminer le rôle structural de la terre rare dans le verre, de comprendre son insertion dans le réseau vitreux en fonction de sa concentration (modification structurale autour de Si, Al et B en particulier) et de comparer ce modèle d'incorporation à celui proposé par Li et al.[10,11,12,13,14] pour des systèmes verriers SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O + TR_2O_3 (TR = La, Nd ou

Gd) (cf. Chapitres 2 et 5). En effet, dans leurs travaux[10-14], ces auteurs émettent l'hypothèse qu'une séparation de phases verre – verre intervient à l'échelle sub-microscopique entre des domaines riches en silicium et des domaines riches en bore (verre de base (% molaires) : **60** SiO_2 – **15** B_2O_3 – **5** Al_2O_3 – **20** Na_2O). Dans leur modèle, la terre rare serait tout d'abord incorporée dans les domaines riches en bore du verre, pour former une structure de type métaborate de terre rare LnB_3O_6 (Ln = lanthanide) (cf. Chapitre 5). Au-dessus d'un certain seuil ($[TR_2O_3]_{excès} = [TR_2O_3]_{total} - 1/3\ [B_2O_3]$), la terre rare excédentaire ($[TR_2O_3]_{excès}$) s'insèrerait alors dans les zones riches en silicium. Au-delà de la limite de solubilité de la terre rare dans le système, celle – ci cristalliserait sous forme d'apatite sodique $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$[10-14] (absence de calcium dans leurs verres). Cette première série "Ndx" devrait donc nous permettre d'obtenir des informations sur la nature et l'évolution de l'environnement de la terre rare dans le verre en fonction de sa concentration. En particulier, il sera intéressant de suivre, notamment pour les fortes concentrations en terre rare, l'éventuelle formation de clusters Nd-Nd au sein du verre.

Pour les verres de la série "Ndx", des analyses chimiques ont été réalisées par le laboratoire d'analyses de Vernaison, qui ont permis notamment de vérifier que les pertes en sodium et en bore (connus pour leur volatilité sous forme de borate de soude $NaBO_2$ lors de l'élaboration des verres[15]) apparaissent relativement faibles pour l'ensemble des compositions, même pour les verres Nd25 et Nd30 préparés à plus haute température.

B. Série de verres à caractère peralcalin / peralumineux variable : Série "(Na-Al)Rx"

D'après Li et al.[9,10,16], la variation du caractère peralcalin ou peralumineux du verre modifie de façon très nette la solubilité de la terre rare dans le verre (cf. Chapitre 2). Cette notion est représentée dans leurs travaux par le rapport des concentrations $R = 100*[Na_2O] / ([Na_2O] + [Al_2O_3])$. Lorsque R > 50 %, le verre est dit peralcalin et contient un excès de compensateurs de charge (Na^+) par rapport à l'alumine. Lorsque R < 50 %, le verre est dit peralumineux et possède au contraire un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine. La variation de ce rapport est donc intimement liée au nombre d'atomes d'oxygène non pontants disponibles dans la matrice.

Pour comprendre l'influence de ce caractère sur la tendance du verre à cristalliser et sur sa structure, une série de cinq verres a été élaborée, avec un caractère peralcalin ou peralumineux variable (**à taux constant en terres rares de 16 % massiques**). Dans notre système, si l'on considère la somme des modificateurs de réseau introduits dans la composition vitreuse (Na_2O et CaO), le rapport R devient $R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]$ (Tableau 8 et Tableau 9).

Sur la Figure 9, les compositions des verres "(Na-Al)Rx" ont été reportées sur le schéma de Li et al.[9,10,16] indiquant la limite de solubilité de la terre rare en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux de leur verre (verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – 5 Al_2O_3 – 20 Na_2O (% molaires)). Parmi les cinq verres, trois (R100, R87 et R75) sont peralcalins (R > 50 %), le verre R50 est "mixte" et le verre R35 peralumineux. On s'attend donc à ce que tous les verres de la série soient homogènes, hormis le verre R50, qui pourrait présenter une séparation de phases.

Les verres obtenus sont tous homogènes et translucides à l'oeil nu et les pertes de bore et de sodium, dosées chimiquement, se sont révélées être minimes, ce qui indique que la montée en température du verre à 1550°C pour la coulée n'a provoqué aucune volatilisation notable de ces deux éléments.

% molaire	SiO_2	B_2O_3	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**CaO**	ZrO_2	Nd_2O_3
(Na-Al)R100	61,81	8,94	**0**	**16,54**	**7,26**	1,89	3,56
(Na-Al)R87	61,81	8,94	**3,05**	**14,41**	**6,33**	1,89	3,56
(Na-Al)R75	61,81	8,94	**5,95**	**12,40**	**5,44**	1,89	3,56
(Na-Al)R50	61,81	8,94	**11,90**	**8,27**	**3,63**	1,89	3,56
(Na-Al)R35	61,81	8,94	**15,47**	**5,79**	**2,54**	1,89	3,56

Tableau 8. Compositions molaires des verres de la série "(Na-Al)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]. Le verre (Na-Al)R87 correspond au verre AS-Nd16. $T_{élaboration}$ = 1300°C et coulée à 1550°C.

% massique	SiO_2	B_2O_3	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**CaO**	ZrO_2	Nd_2O_3
(Na-Al)R100	51,58	8,65	**0**	**14,24**	**5,65**	3,24	16,64
(Na-Al)R87	50,68	8,50	**4,25**	**12,19**	**4,84**	3,19	16,35
(Na-Al)R75	49,86	8,36	**8,14**	**10,32**	**4,10**	3,14	16,08
(Na-Al)R50	48,25	8,09	**15,76**	**6,66**	**2,64**	3,03	15,56
(Na-Al)R35	47,33	7,94	**20,10**	**4,57**	**1,82**	2,98	15,27

Tableau 9. Compositions massiques des verres de la série "(Na-Al)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]. Le verre (Na-Al)R87 correspond au verre AS-Nd16.

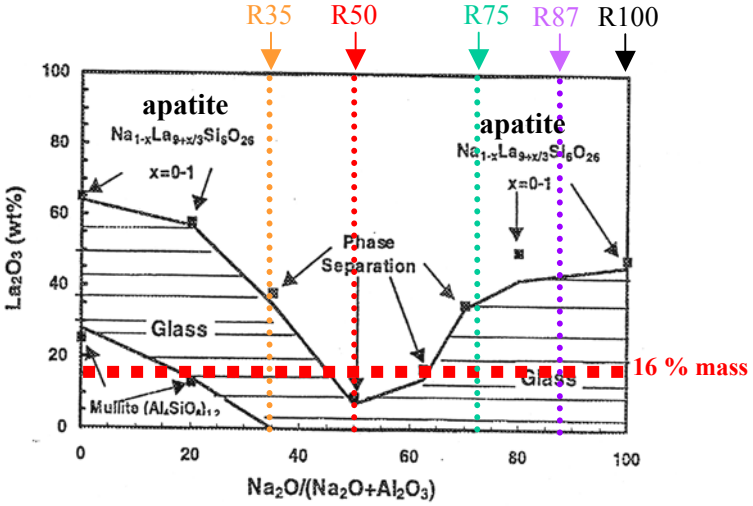


Figure 9. Compositions des verres de la série "(Na-Al)Rx" (droites verticales en pointillés), avec 16 % massiques de terres rares (droite horizontale en pointillée) reportées sur le schéma de Li et al. indiquant la limite de solubilité de la terre rare en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre (verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – 5 Al_2O_3 – 20 Na_2O (% molaires))[9].

C. Série de verres à rapport (Si / Al) variable : Série "(Si-Al)Rx"

De manière à mieux cerner l'influence de l'aluminium sur la structure du verre et sur sa tendance à cristalliser (cf. Chapitre 2), une troisième série de verres a été élaborée, la série "(Si-Al)Rx".

Au sein de cette série, un **atome d'aluminium** a été substitué par un **atome de silicium** (soit 0,5 mole de Al_2O_3 pour 1 mole de SiO_2), en gardant toujours la quantité en terre rare dans le verre constante à 16 % massiques. Ici, le rapport R représente le rapport (Si / Al). Malgré tout, du fait de la substitution atomique effectuée, les concentrations des autres oxydes sont toutes légèrement modifiées car la somme des autres oxydes est ramené à 100 % (Tableau 10 et Tableau 11). Ici encore, les pertes relatives en bore et sodium sont minimes pour l'ensemble des verres de la série.

% molaire	**SiO_2**	B_2O_3	**Al_2O_3**	Na_2O	CaO	ZrO_2	Nd_2O_3
(Si-Al)Rinfini	**64,31**	9,08	**0**	14,64	6,42	1,92	3,61
(Si-Al)R10	**61,81**	8,94	**3,05**	14,41	6,33	1,89	3,56
(Si-Al)R6	**59,66**	9,75	**4,90**	14,13	6,20	1,86	3,49
(Si-Al)R4	**57,72**	9,63	**7,27**	13,96	6,13	1,84	3,45
(Si-Al)R3	**55,83**	9,52	**9,57**	13,80	6,06	1,81	3,41
(Si-Al)R2	**53,99**	9,41	**11,82**	13,63	5,98	1,79	3,37

Tableau 10. Compositions molaires des verres de la série "(Si-Al)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = (Si / Al). Le verre (Si-Al)R10 correspond au verre AS-Nd16. $T_{élaboration}$ = 1300°C et coulée à 1400°C.

% massique	**SiO_2**	B_2O_3	**Al_2O_3**	Na_2O	CaO	ZrO_2	Nd_2O_3
(Si-Al)Rinfini	**53,54**	8,76	**0,00**	12,57	4,99	3,29	16,85
(Si-Al)R10	**50,68**	8,50	**4,25**	12,19	4,84	3,19	16,35
(Si-Al)R6	**48,50**	9,19	**6,76**	11,85	4,71	3,10	15,89
(Si-Al)R4	**46,39**	8,97	**9,91**	11,58	4,60	3,03	15,52
(Si-Al)R3	**44,39**	8,77	**12,91**	11,31	4,49	2,96	15,17
(Si-Al)R2	**42,47**	8,57	**15,78**	11,06	4,39	2,89	14,83

Tableau 11. Compositions massiques des verres de la série "(Si-Al)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = (Si / Al). Le verre (Si-Al)R10 correspond au verre AS-Nd16.

Remarque importante : Tous les verres de cette série sont peralcalins, c'est-à-dire qu'ils renferment un rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)] > 50 %.

D. Série de verres à rapport (Si / B) variable : Série "(Si-B)Rx"

Bien que le bore ne semble pas jouer un rôle essentiel sur la tendance de nos verres à cristalliser (cf. Chapitre 2 / II / D / 1), à la différence des observations faites par Li et al. dans leurs verres[8-14], il nous a semblé important d'étudier l'influence de cet élément et plus particulièrement celle du rapport Si/B sur la structure du verre. De même que dans la série "(Si-Al)Rx" précédente, le rapport entre deux éléments formateurs du verre AS est variable (avec une teneur constante en terre rare au sein des verres).

De plus, il sera intéressant de suivre l'évolution de l'environnement du néodyme dans le verre en fonction de la valeur du rapport Si/B et conclure sur la validité du modèle structural proposé par Li et al. dans nos verres (modèle proposant que leurs verres soient constitués de zones riches en bore et de zones riches en silicium, avec incorporation de la terre rare d'abord dans les zones riches en bore puis dans les zones riches en silicium).

Au sein de cette série, un **atome de silicium** a donc été substitué par un **atome de bore**, provoquant de légères modifications des concentrations des autres oxydes de la composition (Tableau 12 et Tableau 13). Le rapport R représente ici le rapport (Si / B).

% molaire	**SiO_2**	**B_2O_3**	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	Nd_2O_3
(Si-B)Rinfini	**69,38**	**0**	3,20	15,09	6,62	1,98	3,73
(Si-B)R10	**66,76**	**3,09**	3,15	14,86	6,52	1,95	3,67
(Si-B)R5	**64,22**	**6,09**	3,10	14,63	6,42	1,92	3,61
(Si-B)R3	**61,81**	**8,94**	3,05	14,41	6,33	1,89	3,56
(Si-B)R2	**57,05**	**14,56**	2,96	13,99	6,14	1,84	3,45
(Si-B)R1,5	**53,33**	**18,95**	2,89	13,66	5,99	1,80	3,37

Tableau 12. Compositions molaires des verres de la série "(Si-B)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = (Si / B). Le verre (Si-B)R3 correspond au verre AS-Nd16. $T_{élaboration}$ = 1300°C et coulée à 1400°C pour tous les verres sauf pour les verres Rinfini et R10 ($T_{élaboration}$ = 1400°C et coulée à 1500°C).

% massique	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	Nd_2O_3
(Si-B)Rinfini	**57,11**	**0,00**	4,47	12,81	5,09	3,35	17,18
(Si-B)R10	**54,88**	**2,95**	4,39	12,60	5,00	3,29	16,89
(Si-B)R5	**52,73**	**5,79**	4,32	12,39	4,92	3,24	16,61
(Si-B)R3	**50,68**	**8,50**	4,25	12,19	4,84	3,19	16,35
(Si-B)R2	**46,67**	**13,80**	4,11	11,81	4,69	3,09	15,83
(Si-B)R1,5	**43,55**	**17,93**	4,01	11,51	4,57	3,01	15,42

Tableau 13. Compositions massiques des verres de la série "(Si-B)Rx". Dans cette notation, x représente la valeur du rapport R = (Si / B). Le verre (Si-B)R3 correspond au verre AS-Nd16.

Des problèmes d'élaboration sont apparus dans le cas des verres (Si-B)R2 et (Si-B)R1,5, en raison d'importants débordements du mélange vitrifiable autour des creusets de fusion dans le four (importante quantité de bore dans ces compositions). Il est possible que l'acide borique B_2O_3, dont la température de fusion est basse (450°C), provoque la liquéfaction d'une partie du mélange vitrifiable (création d'un mélange de zones fondues et de matières premières à l'état encore pulvérulent), gênant la décarbonatation des matières premières Na_2CO_3 et $CaCO_3$ qui s'opère jusqu'à 900°C (habituellement aisée dans un mélange encore pulvérulent contenant de faibles quantités de bore). La libération du gaz carbonique au sein de ce mélange peut alors être responsable des débordements observés. En outre, par analyse chimique (Figure 10), il est possible de constater des pertes significatives de sodium et de bore pour ces deux compositions.

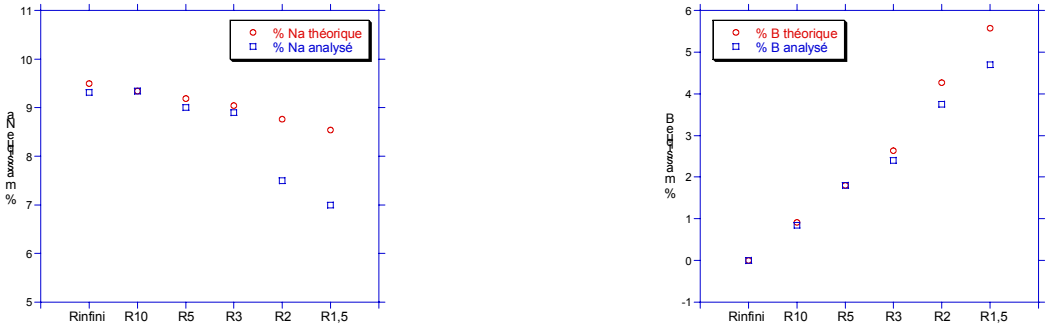


Figure 10. Evolutions des compositions massiques par élément (Na et B) des verres de la série "(Si-B)Rx" théoriques et analysées chimiquement. Pour les verres les plus riches en bore, un écart notable entre les compositions théoriques et analysées est observé.

E. Verre élaboré sans calcium

Un verre dérivé du verre AS-Nd16 a été élaboré en substituant la totalité du calcium par du sodium (noté "AS-Nd16-sansCa"). Comme le sodium et le calcium jouent le rôle de compensateurs de charge au sein du verre, la substitution a été effectuée à taux de charges constant (2 Na^+ pour 1 Ca^{2+}).

L'intérêt de ce verre est de pouvoir donner une première idée sur les différences de rôle structural entre ces deux éléments au sein du réseau vitreux (charges et forces de champ différentes). Egalement, le but est de comprendre pourquoi la seule phase qui se forme au sein de nos verres est l'apatite calcique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ et non une apatite sodique $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$.

% molaire	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	**Na_2O**	**CaO**	ZrO_2	Nd_2O_3
AS-Nd16	61,81	8,94	3,05	**14,41**	**6,33**	1,89	3,56
AS-Nd16-sansCa	61,81	8,94	3,05	**20,74**	**0**	1,89	3,56

Tableau 14. Compositions molaires des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa. $T_{élaboration}$ = 1300°C et coulée à 1400°C.

% massique	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	**Na_2O**	**CaO**	ZrO_2	Nd_2O_3
AS-Nd16	50,68	8,50	4,25	**12,19**	**4,84**	3,19	16,35
AS-Nd16-sansCa	50,42	8,46	4,23	**17,46**	**0**	3,17	16,26

Tableau 15. Compositions massiques des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa.

F. Elaboration de verres au lanthane

Dans le cas des études des différentes séries de verres par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{29}Si, ^{11}B et ^{27}Al) (cf. Chapitre 6), la présence du néodyme en forte proportion dans le verre s'avère être un facteur très pénalisant pour la détection du signal. En effet, le paramagnétisme du néodyme va provoquer un fort élargissement des spectres RMN par interaction entre le spin électronique du néodyme et le spin nucléaire du noyau sondé (^{29}Si, ^{11}B ou ^{27}Al). De ce fait, les évolutions éventuelles au sein des séries sont fortement atténuées et les spectres obtenus ne peuvent être exploités que qualitativement.

Dans le but d'éviter ce problème, certains verres des compositions précédentes (essentiellement les bornes des différentes séries et le verre de base AS) ont été synthétisés en introduisant comme terre rare une majorité d'oxyde de lanthane (diamagnétique) et une faible proportion d'oxyde de néodyme, dans les proportions :

$$[(3{,}56 - x)\ La_2O_3 + x\ Nd_2O_3],\ \text{avec } x = 0{,}15\ \%\ \text{molaire}$$

$$\text{soit } [(16 - y)\ La_2O_3 + y\ Nd_2O_3] \text{ avec } y \sim 0{,}5\ \%\ \text{massique.}$$

L'ajout d'une faible quantité d'espèces paramagnétiques (Nd^{3+} ici) dans un système permet de diminuer les temps de relaxation spin – réseau T_1 des spins nucléaires et donc les temps de mesures RMN, surtout pour la RMN du ^{29}Si (à cette faible teneur en Nd_2O_3, il a été vérifié qu'aucun élargissement ne survient sur les spectres).

Remarque : Egalement, l'étude de tels verres serait particulièrement intéressante en fluorescence optique. En effet, l'étude de verres contenant des concentrations élevées en terres rares optiquement actives (de configuration $4f^n$ avec $n \neq 0$) est délicate par fluorescence optique, car à cette concentration, les ions TR^{3+} voisins sont en moyenne très proches (même sans présence de clusters) et des phénomènes de transferts d'énergie, de relaxation croisée, des phénomènes d'émission – réabsorption... peuvent intervenir, provoquant une extinction de la fluorescence. Comme le lanthane, de configuration $4f^0$, est optiquement inactif, les ions Nd^{3+}, présents en faible quantité, seront dilués dans le verre et la fluorescence pourra être observée sans problème.

% molaire	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	**La_2O_3**	**Nd_2O_3**
AS-(La-Nd)16	61,81	8,94	3,05	14,41	6,33	1,89	**3,41**	**0,15**
AS-(La-Nd)30	59,28	8,58	2,93	13,83	6,07	1,82	**7,34**	**0,15**
AS-(Na-Al)R100(La-Nd)	61,81	8,94	0	16,54	7,26	1,89	**3,41**	**0,15**
AS-(Na-Al)R50(La-Nd)	61,81	8,94	11,90	8,27	3,63	1,89	**3,41**	**0,15**
AS-(Na-Al)R35(La-Nd)	61,81	8,94	15,47	5,79	2,54	1,89	**3,41**	**0,15**
AS-(Si-Al)Rinfini(La-Nd)	64,31	9,08	0	14,64	6,42	1,92	**3,47**	**0,15**
AS-(Si-Al)R2(La-Nd)	53,99	9,41	11,82	13,63	5,98	1,79	**3,22**	**0,15**
AS-(Si-B)Rinfini(La-Nd)	69,38	0	3,20	15,09	6,62	1,98	**3,58**	**0,15**
AS-(Si-B)R1,5(La-Nd)	53,33	18,95	2,89	13,66	5,99	1,80	**3,22**	**0,15**

Tableau 16. Compositions molaires des verres contenant [(3,56 – x) La_2O_3 + x Nd_2O_3], avec x = 0,15 % molaire. Notons que le verre AS-(La-Nd)30 contient plus de 3,56 % molaires de terres rares (7,49 % molaires TR_2O_3), mais la proportion en Nd_2O_3 a été gardée constante à 0,15 % molaires. Conditions d'élaboration identiques aux verres correspondant avec du néodyme.

% massique	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	**La_2O_3**	**Nd_2O_3**
AS-(La-Nd)16	50,94	8,54	4,27	12,25	4,87	3,20	**15,24**	**0,69**
AS-(La-Nd)30	42,81	7,18	3,59	10,30	4,09	2,69	**28,73**	**0,62**
AS-(Na-Al)R100(La-Nd)	51,84	8,69	0	14,31	5,68	3,26	**15,53**	**0,68**
AS-(Na-Al)R50(La-Nd)	48,48	8,13	15,84	6,69	2,66	3,05	**14,44**	**0,72**
AS-(Na-Al)R35(La-Nd)	47,55	7,97	20,19	4,59	1,82	2,99	**14,15**	**0,72**
AS-(Si-Al)Rinfini(La-Nd)	53,82	8,81	0	12,63	5,02	3,30	**15,74**	**0,68**
AS-(Si-Al)R2(La-Nd)	42,66	8,61	15,85	11,11	4,41	2,90	**13,74**	**0,71**
AS-(Si-B)Rinfini(La-Nd)	57,41	0	4,49	12,88	5,11	3,37	**16,05**	**0,69**
AS-(Si-B)R1,5(La-Nd)	43,75	18,02	4,03	11,56	4,59	3,02	**14,33**	**0,70**

Tableau 17. Compositions massiques des verres contenant [(16 – y) La_2O_3 + y Nd_2O_3] avec y ~ 0,5 % massique. Notons que le verre AS-(La-Nd)30 contient plus de 16 % massiques de terres rares (30 %), mais la proportion en Nd_2O_3 a été gardée constante à ~ 0,6 % massiques.

G. Elaboration de verres "étalons"

L'étude structurale d'un système vitreux à 7 oxydes comme le verre AS-Nd16 étant très complexe, plusieurs verres, de compositions simples dérivées de ce verre (nombre d'oxydes limité à 2 ou 3, dont le néodyme, incorporé comme dopant ou comme élément majoritaire du verre) ont été élaborés pour servir "d'étalons" pour les différentes méthodes spectroscopiques mises en oeuvre dans notre étude (absorption optique, EXAFS au seuil L_{III} du néodyme, RMN ^{29}Si, ^{11}B et ^{27}Al et spectroscopie Raman). Concernant les spectroscopies sensibles à l'ion Nd^{3+}, nous disposerons ainsi de la "signature" du néodyme dans des environnements vitreux particuliers. Par comparaison avec les résultats obtenus pour les séries de verres, il sera plus facile de conclure sur la nature de l'environnement de la terre rare dans nos verres (cf. Chapitre 6). Etant donné la composition du verre AS, différents types d'environnements sont envisageables pour la terre rare. Celle-ci pourrait être localisée par exemple dans des zones dépolymérisées ou polymérisées (au voisinage de tétraèdres $[AlO_4]^-$ en tant que compensateurs de charge) du réseau silicaté, ou bien dans des zones borates alcalines ou encore dans des zones borates pures (métaborate de terre rare). Afin de traduire ces différentes possibilités, différents verres ont été élaborés:

- Deux verres borates alcalins contenant 1 % molaire de Nd_2O_3 (% molaires) :

  $79\ B_2O_3 – 20\ Na_2O – 1\ Nd_2O_3$ (R = 0,25) "79B20Na1Nd"

  $64\ B_2O_3 – 35\ Na_2O – 1\ Nd_2O_3$ (R = 0,55) "64B35Na1Nd"

  ($T_{élaboration}$ = 800°C pendant 2h)

  Deux verres borates alcalins contenant des rapports R = Na_2O / B_2O_3 différents et renfermant une faible quantité de néodyme ont été élaborés. Selon de précédentes études[17,18,19,20,21,22] (voir Chapitre 5 / II / C), il apparaît que la structure des verres borates alcalins dépend fortement de la valeur du rapport R. Il est attendu qu'au sein du verre 79B20Na1Nd, le sodium transforme les unités BO_3 en unités BO_4 au sein du réseau vitreux en augmentant le taux de réticulation du réseau et qu'au sein du verre 64B35Na1Nd, un maximum d'unités BO_4 ayant déjà été formé, le sodium créé des NBO, provoquant une diminution du nombre d'unités BO_4 au sein du verre. Le néodyme est donc utilisé dans ces verres comme sonde structurale ponctuelle en fonction de leur degré de polymérisation.

- Un verre métaborate de néodyme : $3\ B_2O_3 – 1\ Nd_2O_3$ ("3B1Nd", $T_{élaboration}$ = 1250°C pendant 30 min).

  D'après le modèle structural proposé par Li et al.[16] décrit précédemment, la terre rare serait tout d'abord incorporée dans les domaines riches en bore de leurs verres, pour former une structure de type métaborate de terre rare TRB_3O_6. Dans le but de voir si ce modèle s'applique à nos verres, un verre

métaborate de néodyme a été élaboré pour disposer de la "signature" de l'ion Nd^{3+} dans un tel environnement.

- Deux verres silicates alcalins contenant environ 1 % ou 4 % molaires de Nd_2O_3 (% molaires) :

  $74{,}38\ SiO_2 – 21{,}29\ Na_2O – 4{,}33\ Nd_2O_3$ (1) "SiNaNd4"

  $77{,}15\ SiO_2 – 22{,}08\ Na_2O – 0{,}77\ Nd_2O_3$ (2) "SiNaNd1"

  ($T_{élaboration}$ = 1350°C pendant 3h)

  Toujours dans le but de disposer de la signature spectroscopique de l'ion Nd^{3+} dans des systèmes simples et de statuer sur le modèle de Li et al.[8-14] pour le verre de base AS, deux verres du système $SiO_2 – Na_2O – Nd_2O_3$ ont été élaborés. Le verre (1) a été élaboré en considérant que l'ensemble du néodyme du verre AS (3,56 % molaires) s'incorpore dans des zones silicatées. Les teneurs en silicium et en sodium sont celles du verre AS (le sodium a été pris égal à la somme $[Na_2O + CaO - Al_2O_3]$ (en émettant l'hypothèse que l'aluminium attire prioritairement les modificateurs de réseau dans son entourage par rapport au silicium, hypothèse confirmée au Chapitre 6). L'ensemble des oxydes a ensuite été ramené à 100 %. Le verre (2) a au contraire été élaboré en estimant uniquement une faible partie du néodyme au sein de ces zones silicatées (égale à la proportion excédentaire de la terre rare ($[TR_2O_3]_{excès} = [TR_2O_3]_{total} – 1/3\ [B_2O_3]$) pouvant s'incorporer dans les zones silicatées).

- Un verre d'aluminosilicate de néodyme (% molaires) : $75\ SiO_2 – 15\ Al_2O_3 – 10\ Nd_2O_3$ ("SiAlNd", $T_{élaboration}$ = 1550°C pendant 3h[23]).

  Dans ce système ternaire, la zone de formation de verres homogènes est étroite (Chapitre 2 / I / A). Le centre du domaine vitreux se situe au voisinage de la composition $60\ SiO_2 – 20\ Al_2O_3 – 20\ Nd_2O_3$. Toutefois, dans notre étude, le verre $75\ SiO_2 – 15\ Al_2O_3 – 10\ Nd_2O_3$, homogène selon Erbe et al.[23], a été préféré car il contient des quantités de Al_2O_3 et Nd_2O_3 plus faibles, donc plus proches des teneurs introduites dans le verre de référence AS.

Grâce à l'ensemble de ces six verres étalons, la signature spectroscopique du néodyme dans un certain nombre de verres de borates et de silicates (environnement métaborate, borate alcalin polymérisé et dépolymérisé, silicate alcalin et aluminosilicate) sera obtenue et nous servira de référence dans l'étude structurale du verre AS (cf. Chapitre 6).

IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Le verre A (Tableau 1) répond de manière très satisfaisante aux exigences requises pour une bonne matrice de confinement et pourrait de ce fait être envisagé pour confiner l'ensemble des déchets issus du retraitement d'un combustible "60 GWj/t". En effet, ce verre possède:

- Une très bonne capacité d'accueil de l'ensemble des déchets à confiner,
- Une très bonne viscosité à la coulée (ν(1300°C) = 41 dPa.s),
- Une température de transition vitreuse de 550°C, ce qui représente une bonne amélioration par rapport au verre R7T7,
- Une très faible tendance à la cristallisation aussi bien en descente en température à une vitesse de 60°C/h (refroidissement naturel au coeur des colis) que lors d'un traitement thermique de 2h à (T_g + 20°C) et 2h à 820°C. L'unique phase susceptible de cristalliser au sein du verre A est une phase apatite de composition $Ca_{2,70}(Nd_{3,74}Pr_{0,83}Ce_{1,64}La_{1,40})Si_{5,94}O_{26}$ soit $Ca_{2,70}TR_{7,61}Si_{5,94}O_{26}$.
- Une très faible vitesse de lixiviation (V_0 = 0,51 g/m^2/j et V_r = 1,9 10^{-3} g/m^2/j).

D'autre part, il a été mis en évidence que les verres "complet" A et "simplifié" AS (Tableau 1) possèdent des comportements et des caractéristiques physico – chimiques très proches, en terme de tendance à la cristallisation notamment. Il est donc prévu, pour faciliter l'étude structurale du verre sélectionné, de se baser sur le verre "simplifié" AS.

Par ailleurs, les comportements des quatre terres rares (La, Ce, Pr et Nd) ont été comparés au sein du verre "simplifié" AS en substituant l'ensemble des terres rares par une seule, successivement le lanthane, le cérium, le praséodyme puis le néodyme. Le cérium, connu pour posséder deux degrés d'oxydation stables dans le verre (III et IV), se révèle très différent des trois autres terres rares au sein du réseau vitreux (en terme de solubilité dans le verre notamment). Toutefois, l'utilisation d'un réducteur puissant, le nitrure d'aluminium AlN, lors de l'élaboration du verre au cérium, est très efficace pour déplacer l'équilibre Ce(IV) / Ce(III) vers la forme réduite qui est plus soluble dans le verre. Par ailleurs, il apparaît que les trois autres terres rares (La, Pr et Nd), trivalentes, possèdent des caractères très proches au sein du verre. Les seules évolutions observées au sein des trois verres (de T_g, de viscosité ou des paramètres de maille des différentes phases apatite) sont liées aux variations de numéro atomique de la terre rare étudiée (et donc de son rayon ionique). Compte tenu de ces résultats, il a été choisi de n'introduire qu'une seule terre rare (le néodyme dans la plupart des cas, en substitution de l'ensemble des autres) au sein du verre AS pour réaliser l'étude structurale du verre.

Afin de mener à bien cette étude structurale (présentée dans le Chapitre 6), différentes séries de verres ont été préparées dans le système $SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO – ZrO_2 – Nd_2O_3$ afin de déterminer l'environnement de la terre rare dans le verre et l'influence des autres oxydes du système sur celui-ci :

- une série de verres à pourcentage variable en néodyme,
- une série de verres présentant un caractère peralcalin ou peralumineux variable, c'est-à-dire un rapport $R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)]$ variable,
- une série de verres présentant un rapport (Si / Al) variable,
- une série de verres présentant un rapport (Si/B) variable,
- un verre au sein duquel la totalité du calcium a été substitué par du sodium.

Enfin, des verres de composition simple (2 à 3 oxydes) ont également été élaborés pour servir d'étalons dans les différentes méthodes spectroscopiques mises en oeuvre dans cette étude.

V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, *J. of Solid State Chemistry* **60** (1985) 145.
[2] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *J. Non-Cryst. Solids* **272** (2000) 46.
[3] C. Lopez, Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay (Paris XI), Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires (2002).
[4] R. D. Shannon, *Acta. Cryst.* **A 32** (1976) 751.
[5] E. M. Larson, F. W. Lytle, P. G. Eller, R. B. Greegor, M. P. Eastman, *J. Non-Cryst. Solids* **116** (1990) 57.
[6] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby **94-95** (1993) 1.
[7] J. Felsche, *J. of Solid State Chemistry* **5** (1972) 266.
[8] L. Li, D. M. Strachan, L. L. Davis, H. Li, M. Qian, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556** (1999) 329.
[9] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *Ceram. Trans.* **107** (2000) 131.
[10] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **283** (2001) 237.
[11] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, D. K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids* **278** (2000) 35.
[12] H. Li, Y. Su, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **292** (2001) 167.
[13] M. Qian, L. Li, H. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 1.
[14] M. Qian, H. Li, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **328** (2003) 90.
[15] L. Delorme, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire : Influence de la structure (1998).
[16] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **281** (2001) 189.
[17] W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 1.
[18] Y. H. Yun and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 363.
[19] S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **45** (1981) 29.
[20] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P.Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **231** (1998) 189.
[21] K. Gatterer, G. Pucker, H.P.Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **176** (1994) 237.
[22] K. Gatterer, G. Pucker, H.P.Fritzer, *Phys. Chem. Glasses* **38** (6) (1997) 293.
[23] E. M. Erbe, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [9] (1990) 2708.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES SÉRIES DE VERRES

ET DE LEUR TENDANCE A LA

CRISTALLISATION

CHAPITRE 4
ÉTUDE DES SÉRIES DE VERRES ET DE LEUR TENDANCE A LA CRISTALLISATION

Lors de l'étude d'optimisation de la composition du verre A, la forte tendance des premiers verres testés à cristalliser s'est avérée être le point le plus fortement gênant par rapport à l'application industrielle visée (cf. Chapitre 2). De plus, la nature de la phase susceptible de cristalliser dans l'ensemble de ces verres, une phase apatite **silicatée** de composition proche de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$, susceptible de concentrer les radionucléides α (actinides mineurs), est particulièrement nuisible à long terme sous l'effet de l'auto-irradiation α[1,2] (risques d'amorphisation, de gonflement et de fracturation du verre importants) (cf. Chapitre 2 et Annexe 3). Enfin, la ségrégation au sein de la phase apatite d'éléments durables tels que le calcium, le silicium et les terres rares risque de conduire à une forte diminution de la durabilité chimique du verre à long terme.

Il est donc important d'étudier le **comportement en dévitrification** (refroidissement lent ou traitement thermique contrôlé) des verres au sein des différentes séries dérivées du verre AS et de suivre plus précisément l'influence de chacun des éléments (Nd, Al, Si, Na, Ca et B) sur la tendance des verres à cristalliser.

Dans ce chapitre sont présentées d'une part l'analyse par ATD des verres des différentes séries et d'autre part l'évolution de la tendance de ces verres à cristalliser par descente lente en température* et par traitement thermique de nucléation et croissance du verre†. De plus, pour certains verres, une étude par microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de séparation de phase (cf. Annexe 5 pour les détails sur les différentes méthodes de caractérisation utilisées).

I. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À POURCENTAGE VARIABLE EN NÉODYME : SÉRIE "Ndx"

A. Etude des verres de la série "Ndx" par ATD

Au sein de la série "Ndx" (Tableaux 6 et 7, Chapitre 3), une augmentation monotone de T_g est observée avec la concentration en néodyme (Tableau 1). Notons qu'une évolution semblable a déjà été observée par Shelby et al.[3] pour des verres de borates ou silicates alcalins contenant des terres rares en concentration croissante, mais aussi par Chakraborty et al.[4] pour des verres d'aluminoborates d'yttrium ou encore par Brow et al.[5] pour des systèmes RO - La_2O_3 - B_2O_3 (avec R = Mg, Ca ou Ba). Cette évolution est associée à une augmentation de la force de champ moyenne des ions modificateurs du verre (Na^+, Ca^{2+} et Nd^{3+}) avec l'augmentation de la concentration en néodyme au sein du verre. Au contraire, à la coulée,

* Descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C) (essai réalisé à partir d'un échantillon de verre "refondu" et non depuis la fonte).

† Traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) suivi d'une étape de croissance de 30h à 870°C. La durée de l'étape de croissance a été fixée à 30h pour l'ensemble des verres traités thermiquement, car cette durée représente un bon compromis en terme de cristallisation entre tous les verres étudiés et permet de pouvoir comparer les tendances à la cristallisation des verres au sein de chaque série. De même, la température de croissance a été choisie en fonction d'un grand nombre de thermogrammes ATD de verres pour concorder avec une température à laquelle la vitesse de cristallisation est importante (proche des éventuels pics exothermiques de cristallisation des thermogrammes d'ATD).

la viscosité des verres de la série "Ndx" (observée qualitativement) est d'autant plus faible que le taux en Nd_2O_3 est important. L'augmentation de la viscosité à basse température au voisinage de T_g (qui se traduit ici par une augmentation de T_g) et la diminution de la viscosité de la fonte doivent conduire à des verres plus courts (i.e. présentant une courbe viscosité - température plus pentue) lorsque la teneur en Nd_2O_3 augmente. Un tel "raccourcissement" des verres silicatés est bien connu[6] dans le cas d'autres cations modificateurs à force de champ élevée tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+}.

Remarque : Pour l'ensemble des thermogrammes des verres de la série (Figure 1), la présence d'une seconde inflexion endothermique vers 750°C (après la zone de transition vitreuse) est observée, et vraisemblablement due à un artéfact expérimental correspondant à la coalescence des grains de verre (densification)[7,8]. Pour des échantillons massifs analysés dans les mêmes conditions, le phénomène n'est plus observé.

Par ailleurs, pour les verres Nd0 à Nd16, aucun pic exothermique de cristallisation (T_p) n'est décelable sur les thermogrammes (Figure 1). On s'attend donc à ce que ces verres présentent une très faible tendance à cristalliser (cf. paragraphes B et C). Par contre, au delà de 20 % massiques de Nd_2O_3 introduits dans le verre AS, l'intensité du pic de cristallisation augmente avec la concentration en terre rare. Notons de plus que ce pic s'affine et se déplace vers les basses températures lorsque x augmente. L'écart entre le pic de cristallisation et T_g diminue donc quand x augmente, ce qui traduit bien une diminution de la stabilité thermique du verre.

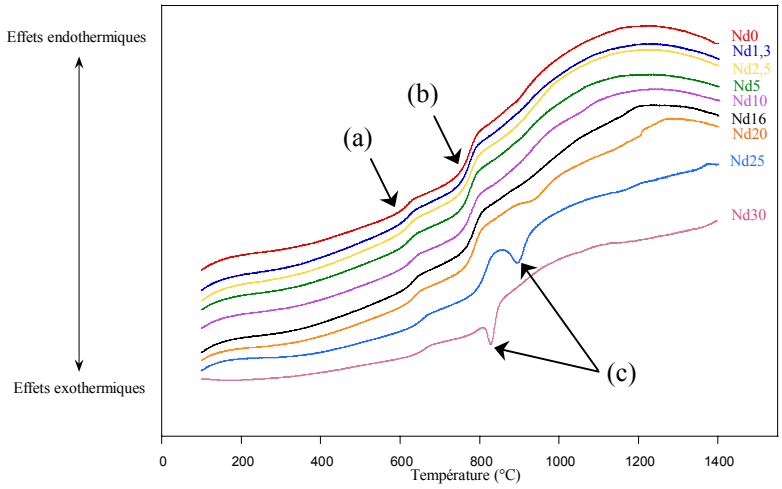


Figure 1. Evolution des thermogrammes ATD au sein de la série "Ndx" (creuset alumine, granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min). (a) transition vitreuse, (b) effet endothermique extrinsèque, (c) cristallisation de l'apatite.

Verres "Ndx"	T_g (°C)
Nd0	595
Nd1,3	595 – 600
Nd2,5	600
Nd5	600 – 605
Nd10	605
Nd16	610
Nd20	615
Nd25	625
Nd30	630

Tableau 1. Valeurs des T_g des verres de la série "Ndx" (Incertitudes sur T_g ~ 5°C).

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente lente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C

Dans le but d'étudier la tendance des verres Ndx à cristalliser et d'analyser la composition des cristaux formés, deux traitements en température ont été réalisés : une descente lente en température depuis l'état fondu (1350°C) et un traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C (traitement (N + C)), qui est nettement plus pénalisant (en terme de pourcentages de cristaux formés) que le premier.

Au sein des verres de la série Ndx traités en température, la cristallisation intervient de façon générale tout d'abord en surface de l'échantillon (formation de "franges" de cristaux perpendiculaires à la surface de l'échantillon), puis, lorsque la tendance du verre à cristalliser augmente, des cristaux sont formés dans le coeur, pour aboutir enfin à une cristallisation homogène dans la masse de l'échantillon.

Pour un même traitement, il apparaît que la tendance du verre à cristalliser augmente avec le taux de néodyme incorporé dans le verre (Tableau 2). Ainsi, à partir de 10 % massiques de Nd_2O_3 dans le verre AS, une légère dévitrification intervient après traitement (N + C) (Figure 4 et Figure 5), qui s'intensifie avec la teneur en Nd_2O_3, alors qu'il faut 20 % massiques de Nd_2O_3 pour que le verre présente une légère dévitrification après descente en température à 6°C/min (Figure 2 et Figure 3).

Dans tous les cas, l'unique phase qui cristallise au sein des verres "Ndx" pour $x \neq 0$ est toujours une phase apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (Figure 4).

	Descente en température depuis l'état fondu (6°C/min)		***Traitement thermique de 2h à (Tg + 20°C) et 30h à 870°C***	
	surface	*coeur*	*surface*	*coeur*
Nd0	-	-	-	-
Nd1,3	-	-	-	-
Nd2,5	-	-	-	-
Nd5	-	-	-	-
Nd10	-	-	+ (épaisseur de 300 µm)	-
Nd16	-	-	+++ (épaisseur 1 mm)	+ (taille cristallites ~ 300 µm)
Nd20	+ (< 5% vol. car aucun pic de diffraction décelable)	-	+++	+++
Nd25	++ Uniforme dans la masse	++	+++ Uniforme dans la masse	+++
Nd30	+++ Uniforme dans la masse	+++	+++ Uniforme dans la masse (taille cristallites ~ 500 nm)	+++

Tableau 2. Evolution de la tendance des verres Ndx à la cristallisation lors d'une descente en température 6°C/min ou par traitement thermique (N + C). L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le coeur de l'échantillon est représentée par un nombre de croix croissant et - correspond à une absence de cristallisation.

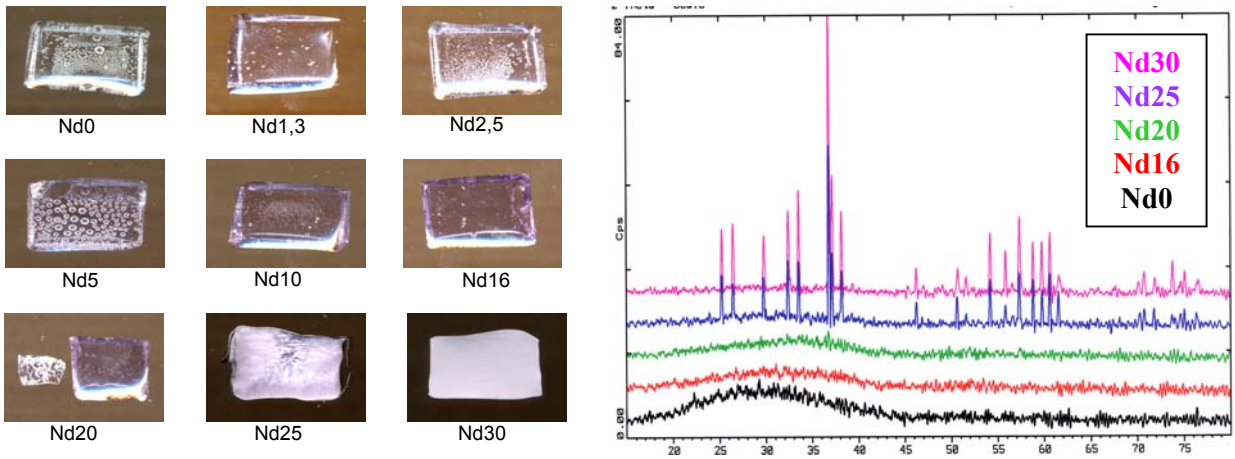


Figure 2. Photos et diagrammes de rayons X des verres "Ndx" ayant subi une descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Les hétérogénéités observées sur les photos des échantillons Nd0 à Nd5 correspondent à des bulles formées au contact du platine. Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

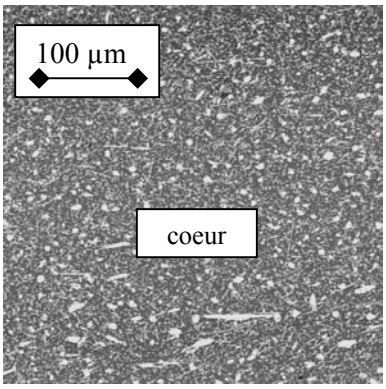


Figure 3. Cliché MEB du verre Nd30 ayant subi une descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Seuls sont observés des cristaux d'apatite dispersés de façon homogène au sein du verre.

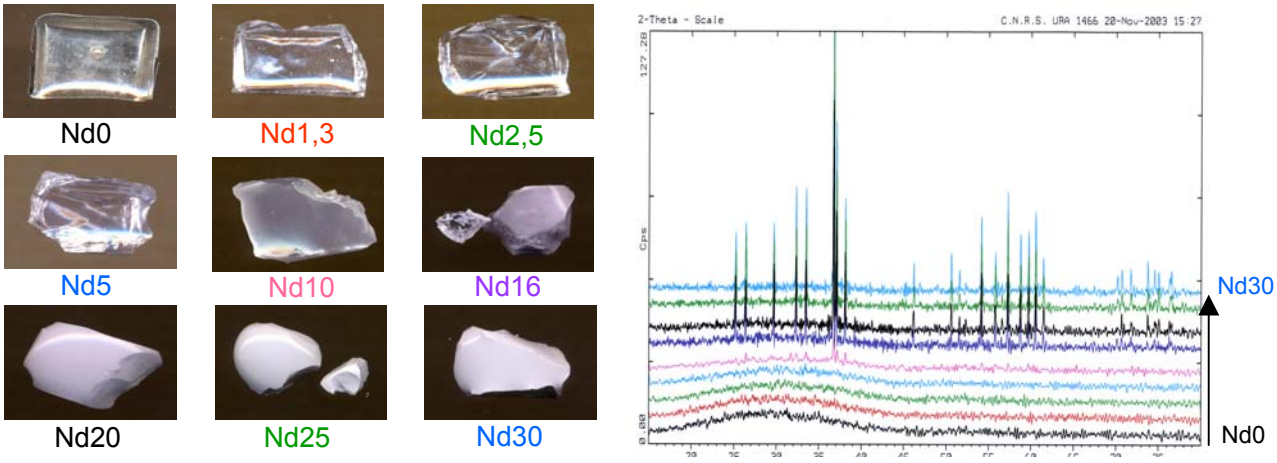


Figure 4. Photos et diagrammes de rayons X des verres "Ndx" ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

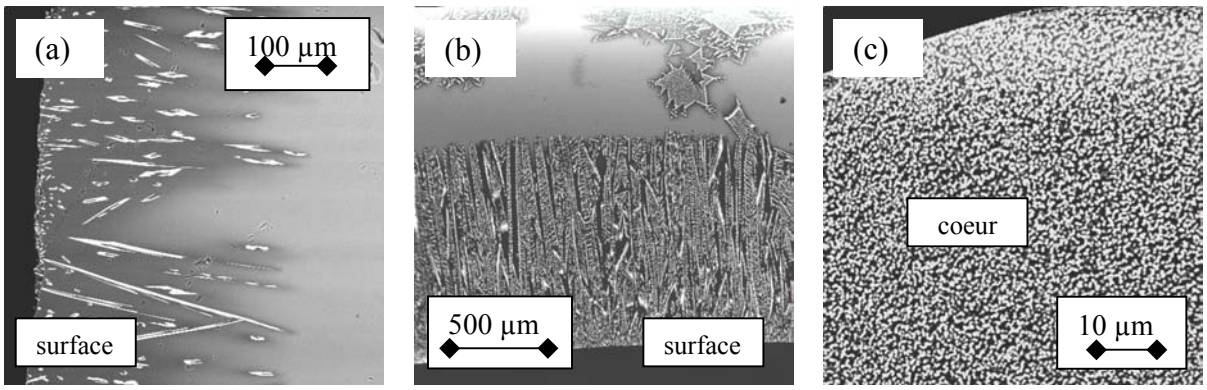


Figure 5. Clichés MEB des verres (a) Nd10, (b) Nd16 et (c) Nd30 ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Tous les cristaux observés, nucléant à partir du coeur ou de la surface, correspondent à de l'apatite.

Le verre Nd0 (teneur nulle en Nd_2O_3) ne présente quant à lui aucune dévitrification apparente à l'issue des deux traitements (Figure 2 et Figure 4). Toutefois, dans le but de connaître la nature des phases cristallines susceptibles de s'y former, un long traitement thermique a été réalisé, de 2h à (T_g + 20°C) + **100h** à 870°C. Apparaissent alors à la surface de l'échantillon des cristaux, en très faible proportion, car aucun pic de diffraction n'est observé sur le diffractogramme du verre traité. La nature de ces cristaux a été déterminée par microsonde (voir paragraphe suivant). Il s'agit de wollastonite $CaSiO_3$.

A l'issue du traitement thermique (N + C), le pourcentage de cristaux formés est plus important qu'après une descente en température à 6°C/min mais dans ce cas, le nombre élevé de germes qui se forment au sein du verre réduit fortement la croissance des cristaux. Au contraire, au sein des verres ayant subi une descente en température, le nombre de cristaux est plus restreint (car la nucléation n'est pas contrôlée et peut intervenir de façon hétérogène préférentiellement) mais les cristaux sont de ce fait de taille plus importante. Comme la structure des phases cristallisées par descente en température ou traitement (N + C) semble vraisemblablement très similaire (il a été vérifié que les diffractogrammes de rayons X sont totalement superposables (Figure 6) donc les paramètres de maille des deux phases cristallines doivent être proches), l'analyse de la composition des cristaux par microsonde peut être réalisée indifféremment sur le verre cristallisé ayant subi l'un ou l'autre traitement en température (voir Remarque).

Remarque : Il n'a pas pu être vérifié par microsonde que la composition de la phase apatite susceptible de cristalliser dans un même verre par descente lente en température ou par traitement thermique était la même (par exemple le verre Nd10 traité thermiquement possède des cristaux de taille suffisante pour être sondé par microsonde alors que par descente lente en température, aucune cristallisation n'intervient au sein du verre).

C. Composition des phases cristallines formées

Dans le but de déterminer la composition exacte des cristaux formés au sein des verres de la série "Ndx", des analyses de microsonde ont été effectuées sur les verres dévitrifiés contenant des cristaux de taille suffisante (par traitement thermique ou par descente lente en température) (Tableau 3). Par exemple, le verre Nd16 traité thermiquement par (N + C) possède des cristaux de taille trop faible pour être analysé. En outre, lors d'une descente en température à la vitesse de 6°C/min, il ne cristallise pas. Il a donc été nécessaire de sonder la composition des cristaux formés au cours d'une descente en température à une vitesse de 1°C/min.

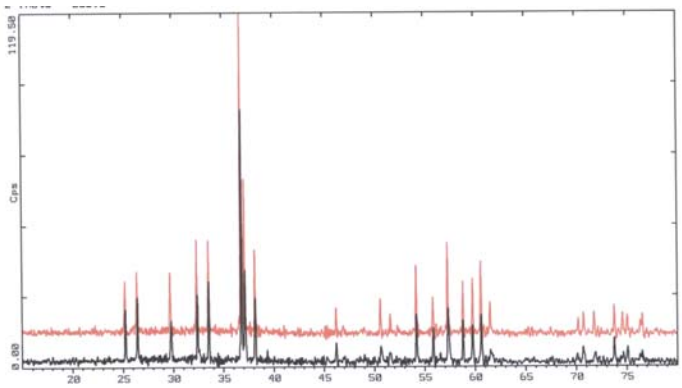


Figure 6. Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X du verre Nd30 traité thermiquement 2h à (T_g + 20°C) puis 30h à 870°C (en rouge) ou dévitrifié lors d'une descente lente en température (6°C/min) (en noir). L'ensemble des pics de diffraction des deux diagrammes sont caractéristiques de la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$.

	% mol. Oxydes présents dans les cristaux	Proposition d'une formule d'apatite avec n(Ox) = 26 fixe
Nd0 (N + C 100h)	50 SiO_2 50 CaO	**$CaSiO_3$**
Nd10 (N + C)	46,65 SiO_2 24,91 CaO 28,44 Nd_2O_3	**$Ca_{3,18}\,Nd_{7,23}\,Si_{5,96}\,O_{26}$**
Nd16 (desc 1°C/min)	48,73 SiO_2 20,11 CaO 31,16 Nd_2O_3	**$Ca_{2,48}\,Nd_{7,68}\,Si_{6,00}\,O_{26}$**
Nd30 (desc 6°C/min)	50,44 SiO_2 14,90 CaO 34,66 Nd_2O_3	**$Ca_{1,76}\,Nd_{8,20}\,Si_{5,97}\,O_{26}$**

Tableau 3. Analyses par microsonde des cristaux présents dans les verres Nd0, Nd10, Nd16 et Nd30 traités par descente en température à 1 ou 6°C/min ou par nucléation – croissance. Le nombre d'atomes d'oxygène a été fixé à 26 par unité formulaire.

Pour tous ces verres, la phase apatite qui cristallise est uniquement constituée de calcium, de silicium et de néodyme. Comme dans le cas des verres AS-TR16 (TR = La, Ce, Pr et Nd), aucune incorporation notable de bore, d'aluminium, de sodium ou de zirconium n'a été constatée.

D'autre part, il apparaît qu'à mesure que la concentration en néodyme augmente *au sein du verre parent*, la teneur en néodyme incorporée dans les sites cationiques *de la phase apatite* augmente.

D. Conclusion

Le verre de base AS sans néodyme Nd0, ne possède qu'une très faible tendance à la cristallisation. Il faut une durée de croissance trois fois supérieure (100 h à 870°C) à celle utilisée pour les autres verres (30h à 870°C) pour provoquer une cristallisation minime de wollastonite $CaSiO_3$.

En revanche, l'ajout progressif de néodyme dans la composition de la matrice provoque la cristallisation, unique, d'une phase apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$. Plus la concentration en Nd_2O_3 est importante dans le verre parent, plus la tendance du verre à cristalliser est forte et plus la teneur en néodyme incorporée au sein de la phase apatite est importante. La cristallisation progressive de l'apatite intervient en premier lieu en surface de l'échantillon (issue d'une nucléation

hétérogène) et en gagne le coeur (cristallisation vraisemblablement homogène) lorsque la tendance du verre à cristalliser augmente. Ainsi, la vitesse de nucléation dans la masse du verre (apparemment de nature homogène) augmente fortement avec la teneur en néodyme dans le verre. Cette évolution pourrait être due à une augmentation de la force motrice de cristallisation de l'apatite quand le taux en Nd_2O_3 augmente.

Au niveau de l'application visée, le taux de terres rares proposé, de 16 % massiques, semble correspondre à une valeur maximum d'incorporation dans le verre. En effet, au-delà de cette valeur, la cristallisation de la phase apatite, à éviter, devient importante au sein du verre (répartition uniforme des cristaux dans la masse de l'échantillon) traité soit par descente en température (6 ou 1°C/min) soit par traitement thermique de nucléation et croissance.

II. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À CARACTÈRE PERALCALIN / PERALUMINEUX VARIABLE : SÉRIE "(Na – Al)Rx"

Les verres de la série "(Na-Al)Rx" sont homogènes et transparents à l'oeil nu. Toutefois, en s'appuyant sur les travaux de Li et al.[9] (Figure 8, Chapitre 2), il apparaît que des phénomènes de séparation de phases peuvent survenir au sein de verres présentant un rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)] proche de 50 % (caractère "mixte" peralcalin / peralumineux). Ainsi, dans le cas particulier des deux verres parents (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 et de leurs correspondants ayant subi un traitement thermique (N + C), une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée afin de mettre en évidence d'éventuelles séparations de phases (cf. paragraphe D).

A. Etude des verres de la série "(Na-Al)Rx" par ATD

Pour les verres de la série "(Na-Al)Rx", d'importantes variations de T_g et du pic de cristallisation T_p sont observées (Figure 7 et Tableau 4). Tout d'abord, T_g augmente fortement lorsque le rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)] diminue, c'est-à-dire lorsque le verre évolue d'un caractère peralcalin vers un caractère peralumineux (augmentation de 125°C de T_g au sein de la série). Par ailleurs, il a été observé à la coulée une forte augmentation de la viscosité à mesure que R diminue.

De manière générale, diminuer la quantité d'ions modificateurs au sein d'un système silicate alcalin ou borate alcalin (avec [R_2O] / [B_2O_3] > 0,3 et R = alcalin) provoque une augmentation de la valeur de T_g du verre car le nombre d'atomes d'oxygène non pontants (NBO) formés dans le réseau vitreux est moindre (augmentation du degré de polymérisation du réseau)[3] (cf. Chapitre 5). Par ailleurs, au sein de systèmes vitreux contenant de l'alumine sous forme d'entités $[AlO_4]^-$, augmenter la teneur en Al_2O_3 dans le verre va conduire à une diminution de la quantité de NBO formés au sein du réseau (augmentation du degré de polymérisation du réseau) et de ce fait induire une augmentation de T_g[10] (cf. Chapitre 5). En diminuant dans notre étude la valeur de R (Tableaux 8 et 9, Chapitre 3), à la fois les quantités d'éléments modificateurs (Na_2O et CaO) sont diminuées et celle de Al_2O_3 augmentée, ce qui conduit à une forte augmentation de la polymérisation du réseau vitreux et explique les fortes variations de T_g observées.

Remarque : Un effet endothermique après T_g, d'origine probablement extrinsèque, est encore ici observé.

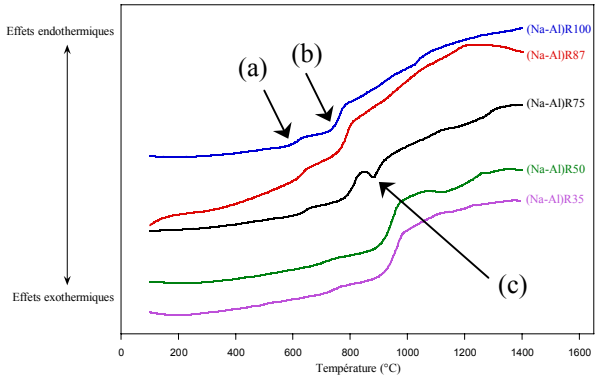


Figure 7. Evolution des thermogrammes ATD au sein de la série "(Na-Al)Rx" (granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min). (a) transition vitreuse, (b) effet endothermique extrinsèque, (c) cristallisation de l'apatite.

Par ailleurs, aucun pic exothermique de cristallisation n'est clairement visible sur les thermogrammes des verres (Na-Al)R100 et (Na-Al)R87 (= verre AS-Nd16), ni sur ceux des verres (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 alors qu'un pic relativement fin est observé sur le thermogramme du verre (Na-Al)R75 (Figure 7).

D'après ceci, une faible tendance à cristalliser est attendue pour les quatre verres R100, R87, R50 et R35, au contraire du verre R75.

Verres "(Na-Al)Rx"	T_g (°C)
(Na-Al)R100	600
(Na-Al)R87 (= AS-Nd16)	610
(Na-Al)R75	620
(Na-Al)R50	690
(Na-Al)R35	725

Tableau 4. Valeurs des T_g des verres de la série "(Na-Al)Rx"déterminées par ATD. Incertitude de ± 5°C.

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente lente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C

A l'issue de la descente lente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C) (Figure 8) ou après traitement thermique de nucléation et croissance (Figure 9 et Figure 10), les tendances à la cristallisation des verres de la série sont très différentes (Tableau 5).

	Descente en température depuis l'état fondu (6°C/min)		***Traitement thermique de 2h à (Tg + 20°C) et 30h à 870°C***	
	surface	*coeur*	*surface*	*coeur*
(Na-Al)R100	-	-	+ (épaisseur 300 µm)	-
(Na-Al)R87	-	-	+++ (épaisseur 1 mm)	+ (taille cristallites ~ 300 µm)
(Na-Al)R75	+	-	+++ (**uniforme dans la masse**, taille cristallites < 1µm)	+++
(Na-Al)R50	- (**opalescent**)	-	- (**opalescent**)	-
(Na-Al)R35	- (**translucide**)	-	- (**translucide**)	-

Tableau 5. Evolution des tendances des verres (Na-Al)Rx à la cristallisation lors d'une descente en température 6°C/min ou par traitement thermique (N + C). L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le coeur de l'échantillon est représentée par un nombre de croix croissant. - : absence de cristallisation.

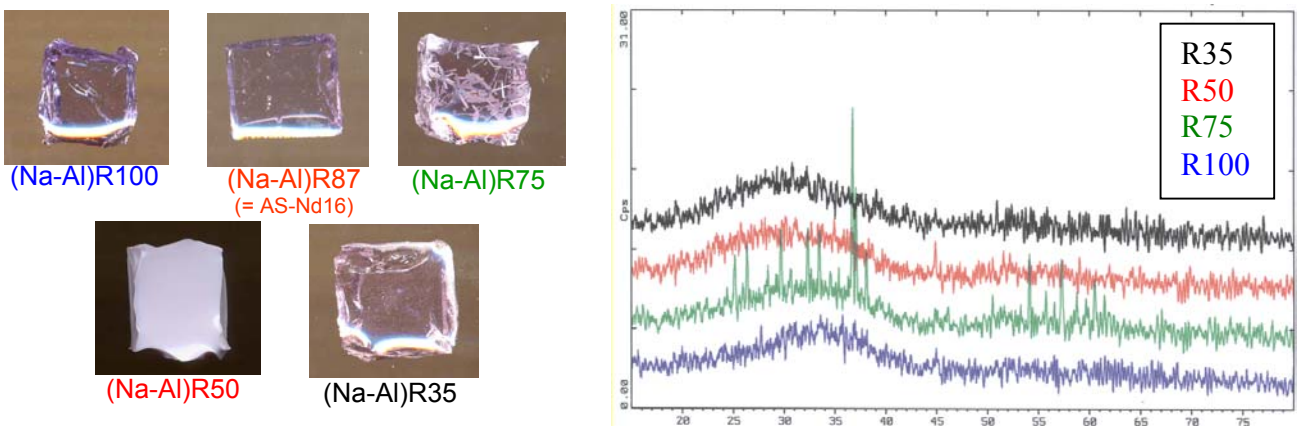


Figure 8. Photos et diagrammes de rayons X des verres "(Na-Al)Rx" ayant subi une descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

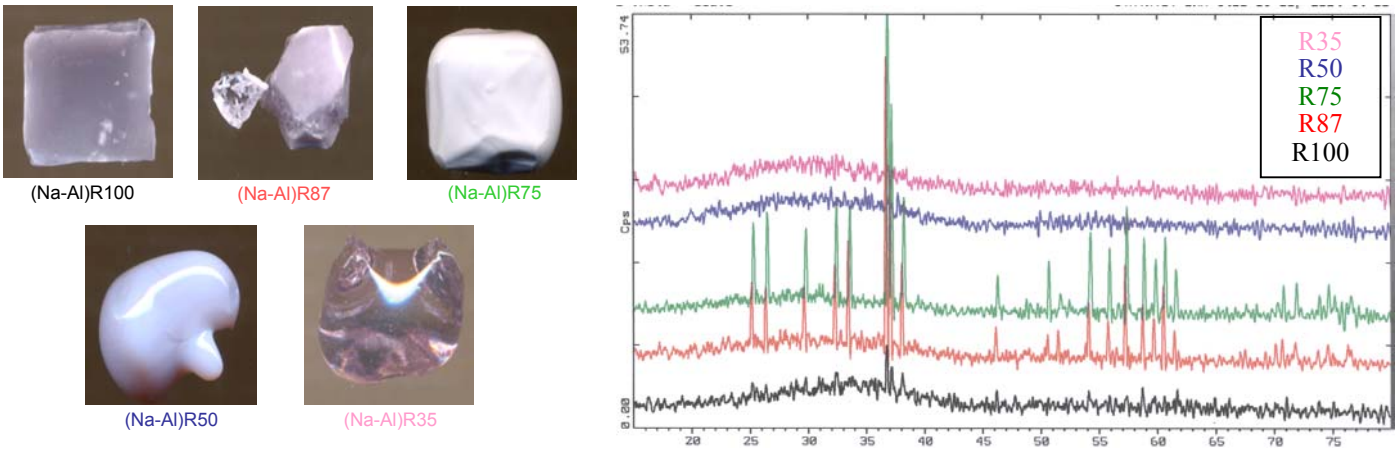


Figure 9. Photos et diagrammes de rayons X des verres "(Na-Al)Rx" ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

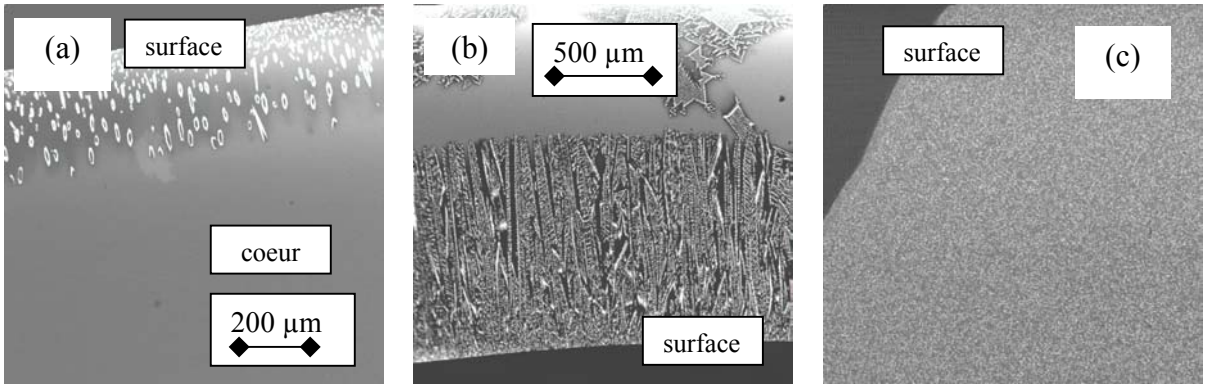


Figure 10. Clichés MEB des verres (a) R100, (b) R87 et (c) R75 ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Les cristaux observés correspondent à de l'apatite.

De manière générale, lorsque l'apatite est susceptible de cristalliser dans nos verres, la dévitrification intervient en premier lieu en périphérie de l'échantillon, perpendiculairement à la surface, avant de gagner le coeur du verre, comme cela a également été observé pour la série "Ndx".

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus dans le Chapitre 2, à savoir qu'il existe dans nos verres une très forte influence de la teneur en alumine sur la tendance des verres à cristalliser sous forme d'apatite. L'absence d'alumine dans le verre (Na-Al)R100 ne permet donc pas de s'affranchir totalement de la cristallisation de la phase apatite. Cependant, dans le cas des verres peralcalins, augmenter la teneur en alumine dans le verre augmente fortement la vitesse de nucléation des cristaux d'apatite. Le verre "mixte" R50, traité selon les deux modes de cristallisation, est opalescent (voir paragraphe D). Enfin, pour le verre peralumineux, aucune cristallisation d'apatite n'est observée. Ces observations corroborent d'une part les résultats obtenus par ATD et d'autre part la courbe de solubilité des terres rares en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre proposée par Li et al.[9] (à la différence de la présence de calcium dans nos compositions) (Figure 8, Chapitre 2). Ces auteurs montrent en particulier que la terre rare possède une limite de solubilité plus importante dans les verres peralumineux que dans les verres peralcalins et qu'il peut également survenir au sein de verres présentant un caractère intermédiaire (rapport R proche de 50 %) des phénomènes de séparations de phases.

C. Compositions des phases cristallines formées

Des analyses de microsonde n'ont pu être effectuées que sur les verres (Na-Al)R100 traité thermiquement par (N + C) et (Na-Al)R87 (=AS-Nd16) ayant subi une descente en température (présence de cristaux de taille suffisante uniquement au sein de ces deux verres dévitrifiés).

	% mol. Oxydes présents dans les cristaux	Proposition d'une formule d'apatite avec n(Ox) = 26 fixe
(Na-Al)R100 (N + C)	46,82 SiO_2 27,78 CaO 0,47 Na_2O 28,93 Nd_2O_3	$\mathbf{Ca_{3,46}\,Na_{0,12}\,Nd_{7,21}\,Si_{5,83}\,O_{26}}$
(Na-Al)R87 (desc 1°C/min)	48,73 SiO_2 20,11 CaO 31,16 Nd_2O_3	$\mathbf{Ca_{2,48}\,Nd_{7,68}\,Si_{6,00}\,O_{26}}$

Tableau 6. Analyses par microsonde des cristaux présents dans les verres (Na-Al)R100 et R87 traités par descente en température à 1°C/min ou par nucléation – croissance (N + C).

Pour le verre R100 (quantité de Al_2O_3 nulle, compensée par une augmentation de la quantité de modificateurs Na_2O et CaO), il semble qu'une légère proportion de sodium soit incorporée dans la phase apatite. Il apparaît également que la phase apatite formée dans ce verre renferme une quantité plus importante de calcium que celle cristallisant au sein du verre R87, conformément aux évolutions de composition réalisées dans les verres parents. De la même façon que pour la série "Ndx", la composition du verre influe sur la composition de la phase apatite.

D. Analyse des verres (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 par microscopie électronique en transmission (MET)

Des études en microscopie électronique en transmission (Annexe 5) ont été réalisées sur les deux verres parents (Na-Al)R50 et R35 (amorphes d'après la DRX) ainsi que sur les échantillons correspondants traités thermiquement (N + C).

- Le verre parent (Na-Al)R50, d'aspect homogène et transparent à l'oeil présente également une séparation de phases verre – verre avec des billes sombres d'environ 20 nm sur un fond continu plus clair (Figure 11 (a)). La séparation de phases conduit à des domaines de taille suffisamment faible pour ne pas entraîner une opalescence du verre à l'oeil nu (diffusion de la lumière).
  Le verre (Na-Al)R50 traité thermiquement (N + C) opalescent, présente également une forte séparation de phases verre – verre, avec des billes sombres d'environ 100 nm sur un fond continu clair (Figure 11 (b)). Le traitement thermique imposé a donc conduit à une séparation de phases plus prononcée, engendrant cette fois-ci une forte opalescence de l'échantillon. Il s'agit vraisemblablement d'un mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire un réarrangement de la microstructure afin de minimiser l'énergie interfaciale du système.

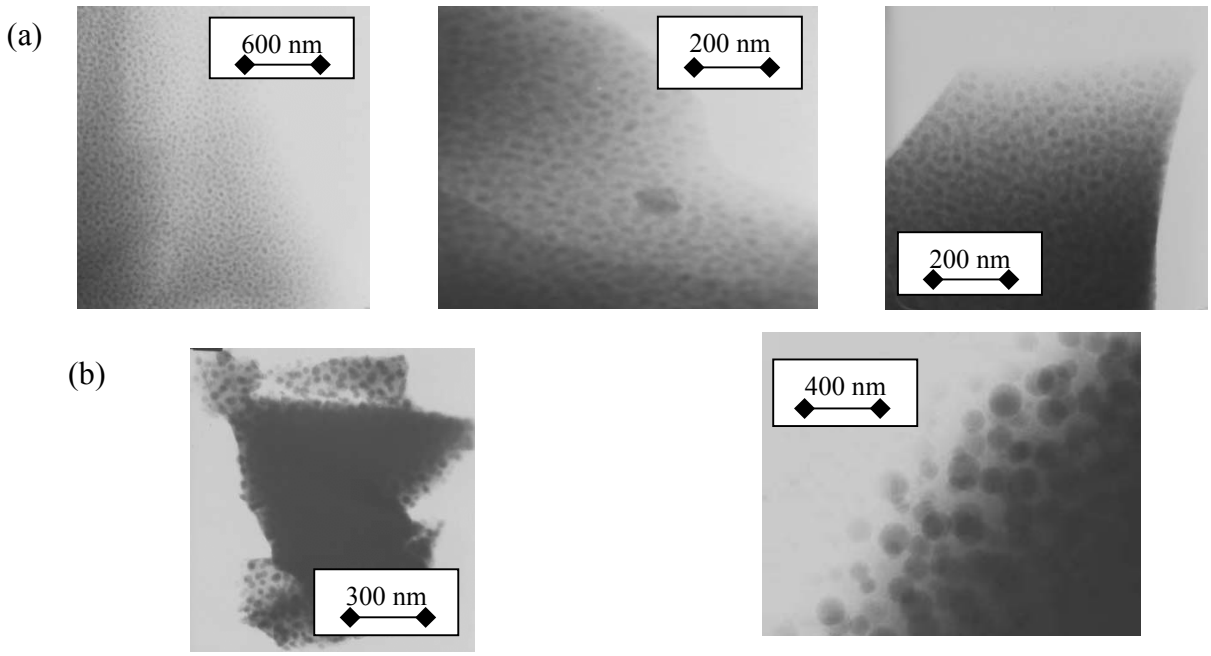


Figure 11. Clichés MET d'éclats du verre (Na-Al)R50 (a) verre parent, (b) verre traité thermiquement (N + C). Le temps de pose de chaque photo est de 2s. Les clichés ont été pris assez rapidement pour ne pas induire de séparation de phase supplémentaire sous l'incidence du faisceau.

- Le verre parent (Na-Al)R35, homogène et transparent, ne présente pas de séparation de phases notable (Figure 12 (a)). Cet échantillon ne présente en MET qu'un aspect granuleux à fort grossissement, caractéristique des échantillons amorphes (et dans ce cas, apparence de grains clairs dans un fond plus sombre). Cet aspect granuleux évolue avec le temps passé sous le faisceau (l'aspect granuleux s'amplifie), comme c'est le cas également pour les verres de la série "Ndx" (paragraphe I).
  Le verre (Na-Al)R35 traité thermiquement, translucide après (N + C), présente en MET un aspect tout à fait comparable à celui du verre parent, sans séparation de phases apparente (Figure 12 (b)).

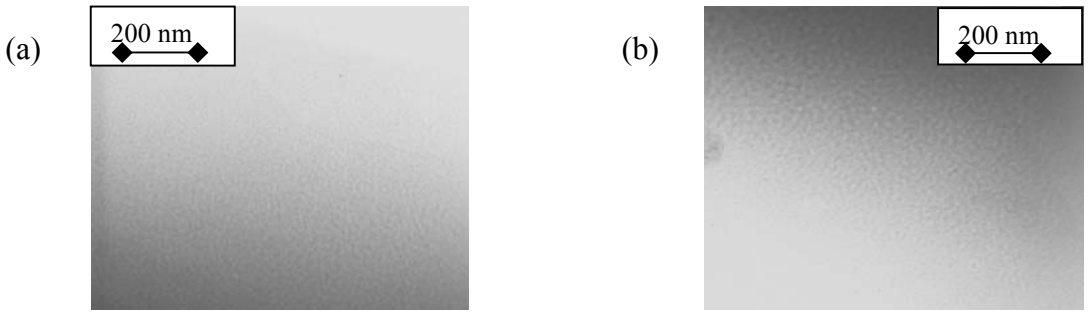


Figure 12. Clichés MET d'éclats du verre (Na-Al)R35 (a) verre parent, (b) verre traité thermiquement (N + C). Le temps de pose de chaque photo est de 2 ou 4s. Les clichés ont été pris assez rapidement pour ne pas induire de séparation de phase sous l'incidence du faisceau.

Pour le verre (Na-Al)R50 au sein duquel une séparation de phases est observée par MET, celle-ci se présente sous forme de billes sombres sur un fond continu clair. Il serait intéressant d'avoir accès à une technique d'analyse EDX au MET pour déterminer la composition des deux domaines et statuer en particulier sur un éventuel phénomène de répartition non aléatoire de la terre rare au sein de ceux-ci. En effet, dans leurs travaux, Li et al.[9] proposent qu'il existe au sein de leurs verres des phénomènes de séparation de phases (taille des domaines dépendant de la composition du verre) entre des domaines riches en bore et d'autres riches en silice, avec incorporation de la terre rare dans les domaines riches en bore puis pour des teneurs en terres rares suffisamment élevées, dans les zones riches en silice. Ils

observent notamment, pour des verres présentant une séparation de phase apparente en MET (avec une valeur de R = $[Na_2O]$ / ($[Na_2O]$ + $[Al_2O_3]$) proche de 50 %) et pour une teneur en terres rares proche de la nôtre, l'existence de billes sombres (qu'ils estiment être de composition métaborate de terres rares), sur un fond continu clair silicaté[11].

Toutefois, sachant que les clichés MET ont été pris en transmission, une phase apparaît d'autant plus foncée qu'elle est riche en éléments lourds. Il peut donc être proposé que les billes sombres soient enrichies en néodyme au sein du verre (Na-Al)R50.

E. Conclusion

Au sein de la série de verres "(Na-Al)Rx", de fortes évolutions microstructurales et de la tendance à la cristallisation ont été observées. **Les verres peralcalins (Na-Al)R100, R87 (= verre de base AS-Nd16) et R75** possèdent des comportements assez similaires : d'allure homogène sans séparation de phases apparente, ils sont susceptibles de cristalliser sous forme d'apatite, avec une tendance croissante (forte augmentation de la vitesse de nucléation dans la masse) lorsque R diminue (corroborant les résultats obtenus lors de nos essais préliminaires sur l'augmentation de la tendance des verres à cristalliser avec l'augmentation de la concentration en alumine dans le verre, cf. Chapitre 2, ainsi que les observations de Li et al.[9] dans leurs systèmes). Egalement, il est intéressant de noter qu'en l'absence d'alumine dans le verre, les cristaux d'apatite sont enrichis en calcium et renferment même une quantité minime de sodium (voir Chapitre 6). **Le verre "mixte" (Na-Al)R50** présente également une séparation de phases (billes sombres sur fond clair), comme le proposent Li et al.[9]. Toutefois, ces auteurs n'ont pas étudié l'impact de traitements thermiques sur leurs verres. Dans notre cas, à l'issue d'un traitement thermique (N + C), la séparation de phase s'est intensifiée (taille des billes plus importante, mûrissement d'Ostwald), sans cristallisation apparente. Enfin, **le verre peralumineux (Na-Al)R35** ne présente aucune séparation de phases, conformément aux résultats de Li et al.[9]. A l'issue des différents traitements en température, le verre R35 reste amorphe sans cristallisation ni démixtion apparentes. Vraisemblablement l'organisation structurale de ce verre et la distribution des terres rares au sein du réseau vitreux est totalement différente de celle existant au sein des verres peralcalins (cf. Chapitre 6).

D'autre part, il est important de noter que les évolutions constatées en ATD en terme de tendance des verres à cristalliser (présence ou non de pics exothermiques de cristallisation, paragraphe A) relatent de façon assez précise les tendances observées des différents verres de la série lors des traitements thermiques.

III. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES PRÉSENTANT UN RAPPORT (Si / Al) VARIABLE: SÉRIE "(Si – Al)Rx"

Rappelons que tous les verres de la série "(Si-Al)Rx" (Tableaux 10 et 11, Chapitre 3) sont peralcalins.

A. Etude des verres de la série "(Si-Al)Rx" par ATD

Au sein de la série "(Si-Al)Rx", T_g augmente lorsque le rapport (Si / Al) diminue, c'est-à-dire lorsque le taux en alumine augmente au sein du verre (Tableau 7 et Figure 13). Dans un système simple SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O peralcalin ($[Al_2O_3]$ / $[Na_2O]$ < 1) au sein duquel les ions Al^{3+} forment des entités $[AlO_4]^-$, substituer un atome de silicium par un atome d'aluminium renforce le réseau vitreux (compensation de charge de ces entités par un alcalin, conduisant par là même à une diminution du nombre de NBO). Cette repolymérisation du réseau conduit à une augmentation de T_g[10].

Comme tous les verres de la série "(Si-Al)Rx" sont peralcalins, il existe un excès de compensateurs de charge (Na_2O et CaO) par rapport à l'alumine. Ainsi, dans ces verres, il est probable que les ions Al^{3+} adoptent majoritairement une coordinence 4 (cela est confirmé dans le Chapitre 6 par RMN ^{27}Al). Ainsi, augmenter le taux en alumine dans les verres va entraîner une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux, à l'origine de l'augmentation de T_g observée.

Notons également que l'amplitude de variation de T_g au sein de la série est nettement moins importante qu'au sein de la série (Na-Al)Rx. Ceci est d'une part dû au fait que la gamme de variation de $[Al_2O_3]$ est moindre (ici, les verres sont tous peralcalins) et d'autre part au fait que les taux de modificateurs (Na^+ et Ca^{2+}) sont gardés constants dans cette série.

Par ailleurs, une augmentation de la viscosité de la fonte a été observée à la coulée (qualitativement) à mesure que le rapport Si/Al diminue, ce qui est en accord avec les observations précédentes (diminution du nombre de NBO au sein de la fonte).

Enfin, il apparaît que plus le taux d'alumine dans le verre est élevé (plus R diminue), plus la présence d'un pic exothermique de cristallisation (associé à la tendance du verre à cristalliser) est marquée sur les thermogrammes (Figure 13).

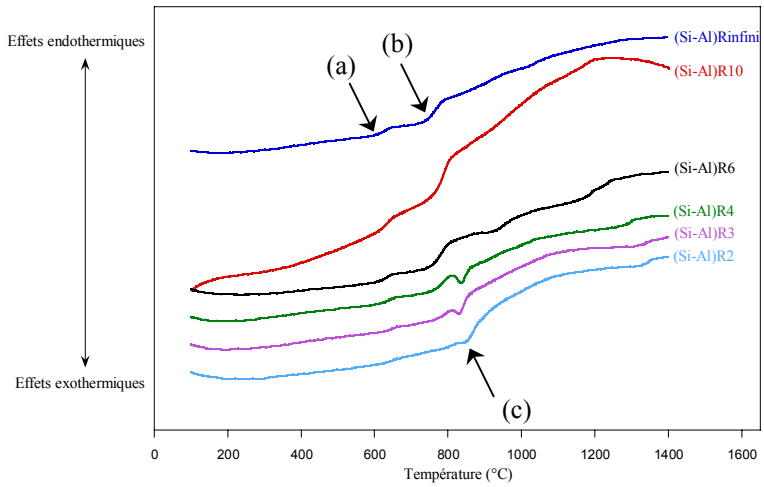


Figure 13. Evolution des thermogrammes ATD au sein de la série "(Si-Al)Rx" (granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min). (a) transition vitreuse, (b) effet endothermique extrinsèque, (c) cristallisation de l'apatite.

Verres "(Si-Al)Rx"	T_g (°C)
(Si-Al)Rinfini	600
(Si-Al)R10 (= AS-Nd16)	610
(Si-Al)R6	610
(Si-Al)R4	615
(Si-Al)R3	625
(Si-Al)R2	625 - 630

Tableau 7. Valeurs des T_g des verres de la série "(Si-Al)Rx" déterminées par ATD. Incertitude de ± 5°C.

B. Tendance des verres à la cristallisation par descente lente en température depuis l'état fondu et par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C

A l'issue d'une descente lente en température depuis l'état fondu (1350°C) à une vitesse de 6°C/min ou après traitement thermique (N + C), les mêmes évolutions sont observées au sein de cette série qu'au sein de la série précédemment étudiée "(Na-Al)Rx". Il apparaît dans ces verres que plus la quantité d'alumine est importante, plus la tendance des verres à cristalliser est marquée (Tableau 8, Figure 14 et Figure 15). Ici encore, la seule phase qui cristallise au sein des verres de la série est l'apatite.

	Descente en température depuis l'état fondu (6°C/min)		***Traitement thermique de 2h à (Tg + 20°C) et 30h à 870°C***	
	surface	*coeur*	*surface*	*coeur*
(Si-Al)Rinfini	-	-	+ (200 µm)	-
(Si-Al)R10	-	-	+++ (épaisseur 1 mm)	+ (taille cristallites ~ 300 µm)
(Si-Al)R6	+	-	+++	+++
(Si-Al)R4	++	++	+++	+++
(Si-Al)R3	+++	+++	+++	+++
(Si-Al)R2	+++	+++	+++	+++

Tableau 8. Evolution de la tendance des verres (Si-Al)Rx à la cristallisation lors d'une descente en température 6°C/min ou par traitement thermique (N + C). L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le coeur de l'échantillon est représentée par un nombre de croix croissant. - : absence de cristallisation.

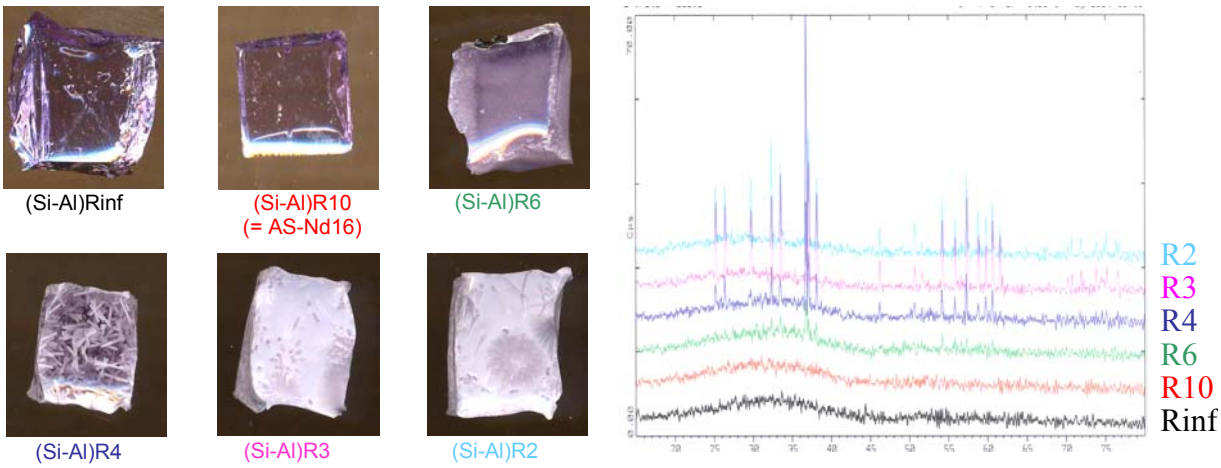


Figure 14. Photos et diffractogrammes de rayons X des verres "(Si-Al)Rx" ayant subi une descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

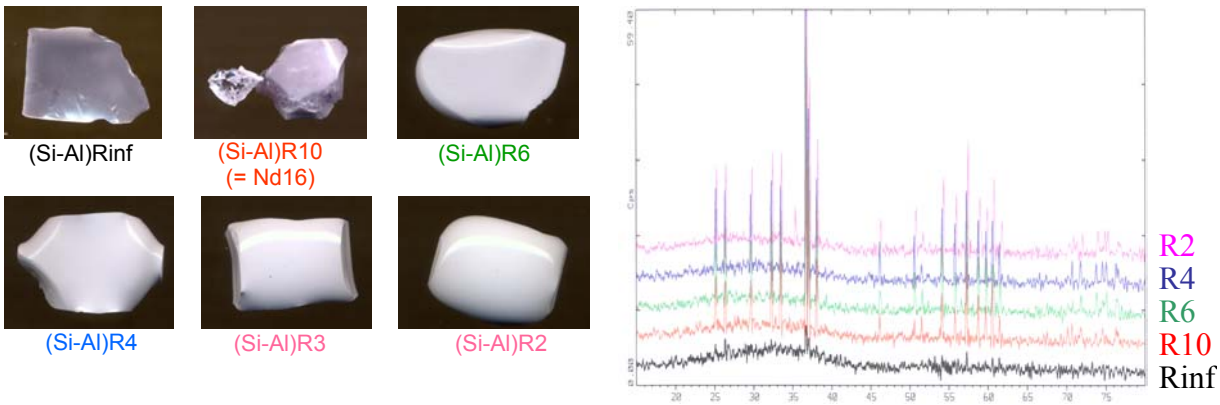


Figure 15. Photos et diffractogrammes de rayons X des verres "(Si-Al)Rx" ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Les pics de diffraction observés sont attribuables à la cristallisation de l'apatite.

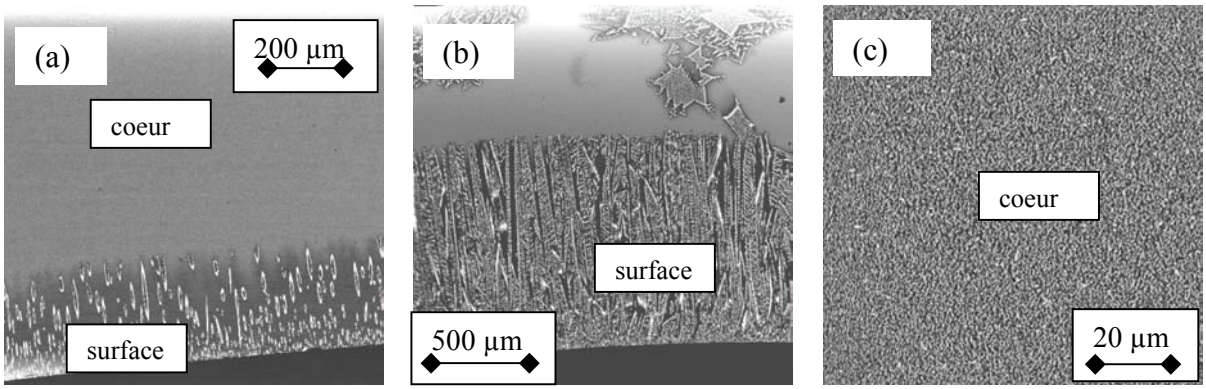


Figure 16. Clichés MEB des verres (a) (Si-Al)Rinfini, (b) R10 (= AS-Nd16) et (c) R2 ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. Les cristaux observés correspondent à de l'apatite.

C. Composition des phases cristallines formées

Des analyses de microsonde n'ont pu être effectuées que pour les verres dévitrifiés (Si-Al)Rinfini traité thermiquement par (N + C) et (Si-Al)R10 (=AS-Nd16) ayant subi une descente en température (cristaux de taille suffisante).

	% mol. Oxydes présents dans les cristaux	Proposition d'une formule d'apatite avec n(Ox) = 26 fixe
(Si-Al)Rinfini (N + C)	47,90 SiO_2 22,95 CaO 0,87 Na_2O 28,28 Nd_2O_3	$\mathbf{Ca_{2,92}\,Na_{0,22}\,Nd_{7,19}\,Si_{6,09}\,O_{26}}$
(Si-Al)R10 (desc 1°C/min)	48,73 SiO_2 20,11 CaO 31,16 Nd_2O_3	$\mathbf{Ca_{2,48}\,Nd_{7,68}\,Si_{6,00}\,O_{26}}$

Tableau 9. Analyses de microsonde des cristaux présents dans les verres (Si-Al)Rinfini et R10 traités par descente en température à 1 ou 6°C/min ou par nucléation – croissance.

Pour le verre Rinfini (quantité de Al_2O_3 nulle), la phase apatite est enrichie en calcium par rapport au verre de référence (Si-Al)R10et renferme une faible quantité de sodium, comme pour le verre (Na-Al)R100 (ne contenant pas d'alumine non plus).

D. Conclusion

Les résultats en terme de tendance des verres à la cristallisation sont très proches pour les séries "(Na-Al)Rx" et "(Si-Al)Rx". Dans les deux cas, le taux d'alumine a un effet très marqué sur la tendance du verre à cristalliser et en particulier sur la vitesse de nucléation de l'apatite dans la masse du verre. Pour les verres peralcalins, plus [Al_2O_3] est élevée, plus la quantité d'apatite formée (aussi bien par descente en température contrôlée que par traitement thermique (N + C)) est importante.

Egalement, l'absence d'alumine dans les verres provoque un enrichissement des cristaux d'apatite en éléments modificateurs calcium et sodium (voir Chapitre 6).

IV. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES PRÉSENTANT UN RAPPORT (Si / B) VARIABLE : SÉRIE "(Si – B)Rx"

A. Etude des verres de la série "(Si-B)Rx" par ATD

Au sein de la série "(Si-B)Rx" (Tableaux 12 et 13, Chapitre 3), une diminution de T_g, toutefois non monotone, est observée lorsque le rapport (Si / B) diminue, c'est-à-dire lorsque la teneur en bore augmente et celle en silicium diminue (Tableau 10). Notons toutefois que sur une large gamme de composition, T_g est constante. Cette évolution n'est pas simple à expliquer.

Dans le système simple SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O, étudié par Bray et al.[12,13,14], la structure du réseau vitreux est régie par les deux rapports R' = [Na_2O] / [B_2O_3] et K = [SiO_2] / [B_2O_3] (voir Chapitre 5).

Dans l'ensemble des verres "(Si-B)Rx", les valeurs de R' (pris comme étant égal à [Na_2O + CaO - Al_2O_3] / [B_2O_3]) et de K sont toujours comprises dans la gamme de variation 0,5 + K/16 < R' < 0,5 + K/4. Ainsi, selon le modèle structural de Bray[12-14], un maximum d'unités BO_3 devrait avoir été transformé en unités $[BO_4]^-$ Na^+, insérées dans le réseau silicaté sous forme d'entités réedmergnerite $[BSi_4O_{10}]^-$ Na^+, l'excédent d'ions Na^+ restant alors utilisé pour couper des liaisons Si-O (à l'origine de la formation de NBO au contact des atomes de silicium et d'une dépolymérisation du réseau vitreux). Les verres (Si-B)Rinfini et (Si-B)R10, plus proches de la borne supérieure (0,5 + K/4), doivent renfermer une quantité de liaisons Si-O coupées et de NBO importante car il y a moins de bore dans la composition, au contraire du verre (Si-B)R1,5, plus proche de la borne inférieure (0,5 + K/16). Ainsi, dans un tel système et pour **un taux de modificateur constant** (ce qui est le cas pour la série (Si-B)Rx), diminuer le taux de silicium devrait conduire à une diminution de la proportion de liaisons Si-O coupées dans le verre et donc à une augmentation de T_g tandis que augmenter le taux de bore devrait conduire à une augmentation du taux d'unités BO_3 donc à une diminution de T_g. De plus, substituer B à Si dans la composition du verre diminue la force moyenne des liaisons dans les zones polymérisées. En effet, la liaison B-O dans un tétraèdre BO_4 est plus faible que la liaison Si-O au sein d'un tétraèdre SiO_4 (d'après les forces de liaisons M-O dans les oxydes simples[15]). Ceci devrait donc également conduire à une diminution de T_g au sein de la série.

Ces phénomènes contraires tendent à moyenner les valeurs de T_g des différents verres de la série "(Si-B)Rx", expliquant l'évolution de T_g au sein de la série (large gamme de composition où T_g est constante).

Par ailleurs, la présence de pics exothermiques de cristallisation n'est pas très marquée pour les différents verres de la série (Figure 17). La faiblesse de l'intensité des « pics » de cristallisation semble traduire une plus faible vitesse de nucléation - et donc de cristallisation - des phases cristallines (dans la masse en particulier) (voir paragraphe B). En effet, il a été montré précédemment, pour d'autres verres de séries différentes, que les pics de cristallisation fortement marqués en ATD étaient généralement associés à une densité de germes par unité volumique importante.

Verres "(Si-B)Rx"	T_g (°C)
(Si-B)Rinfini	625
(Si-B)R10	610
(Si-B)R5	610
(Si-B)R3 (= AS-Nd16)	610
(Si-B)R2	610
(Si-B)R1,5	600

Tableau 10. Valeurs des T_g des verres de la série "(Si-B)Rx" déterminées par ATD. Incertitude de ± 5°C.

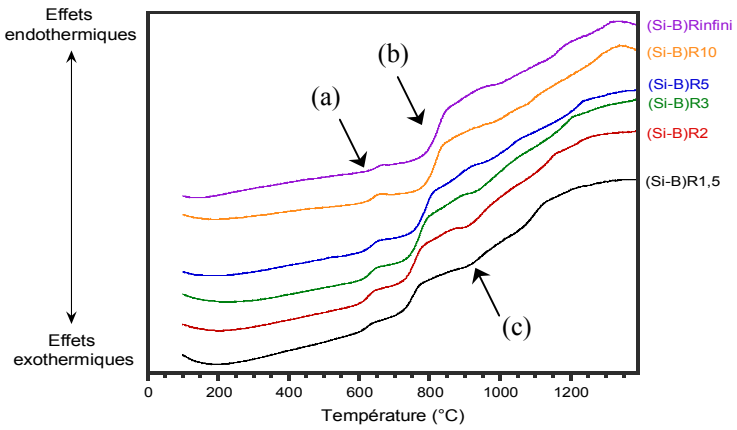


Figure 17. Evolution des thermogrammes ATD au sein de la série "(Si-B)Rx" (granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min). (a) transition vitreuse, (b) effet endothermique extrinsèque, (c) cristallisation de l'apatite.

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente lente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C

L'aspect des verres de la série "(Si-B)Rx" traités par descente en température depuis l'état fondu à la vitesse de 6°C/min ou par traitement thermique de nucléation – croissance est présenté ci-dessous (Tableau 11, Figure 18, Figure 19).

	Descente en température depuis l'état fondu (6°C/min)		***Traitement thermique de 2h à (Tg + 20°C) et 30h à 870°C***	
	surface	*coeur*	*surface*	*coeur*
(Si-B)Rinfini	-	-	Apatite : + (épaisseur 200 à 300 µm)	Phase P_1 : +++ (répartition sporadique de fines ramifications entremêlées)
(Si-B)R10	-	-	Apatite : + (épaisseur 200 à 300 µm)	Phase P_1 : + (répartition sporadique, plus en surface)
(Si-B)R5	-	-	Apatite : ++ (épaisseur 300 à 500 µm)	Apatite : + Phase P_1 < 5% vol. (car aucun pic de diffraction de la phase P_1)
(Si-B)R3	-	-	Apatite : +++ (épaisseur 1 mm)	Apatite : + (taille cristallites ~ 300 µm)
(Si-B)R2	-	-	Apatite : +++	Apatite : +++
(Si-B)R1,5	-	-	Apatite : + (épaisseur 100 à 200 µm)	Phase P_2 :+++ (arcs de cercles fragmentés)

Tableau 11. Evolution de la tendance des verres (Si-B)Rx à la cristallisation lors d'une descente en température 6°C/min ou par traitement thermique (N + C). L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le coeur de l'échantillon est représentée par un nombre de croix croissant. - : absence de cristallisation.

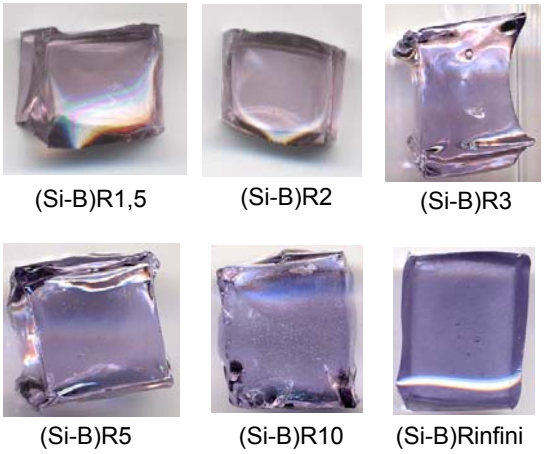


Figure 18. Photos des verres "(Si-B)Rx" ayant subi une descente en température à une vitesse de 6°C/min depuis l'état fondu (1350°C).

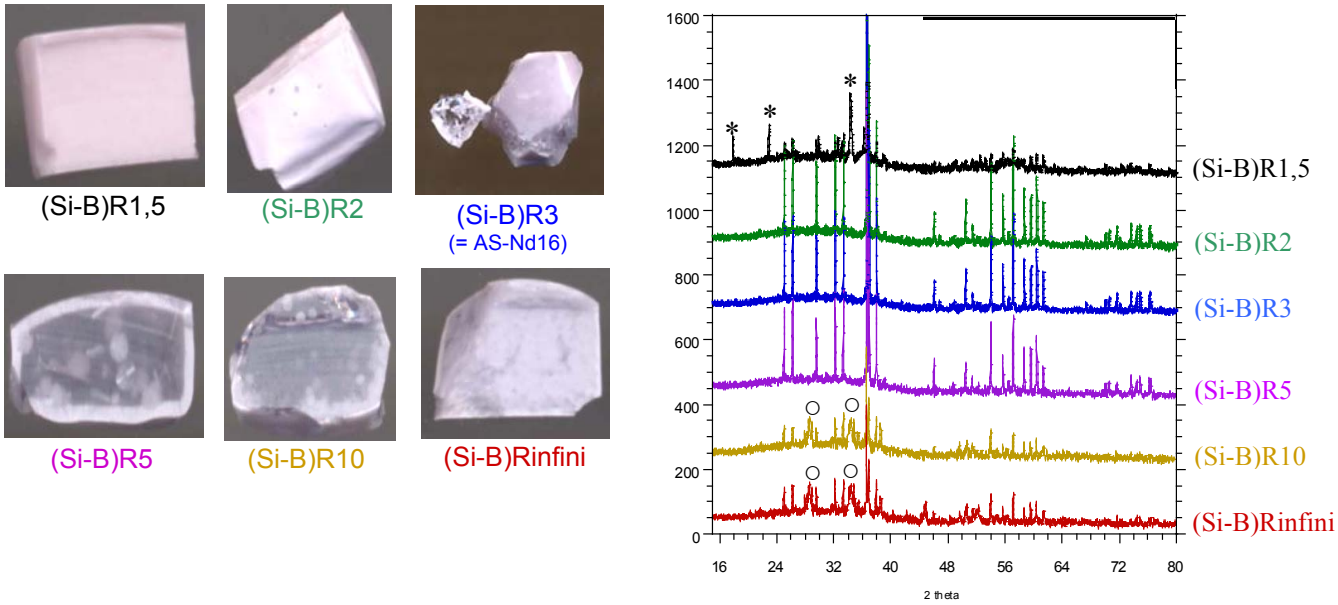


Figure 19. Photos et diffractogrammes de rayons X des verres "(Si-B)Rx" ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C. * représente les pics de diffraction de la phase P_2 cristallisant au sein du verre (Si-B)R1,5 et ○ ceux de la phase P_1 cristallisant au sein des verres (Si-B)R10 et Rinfini. Les autres pics correspondent à l'apatite.

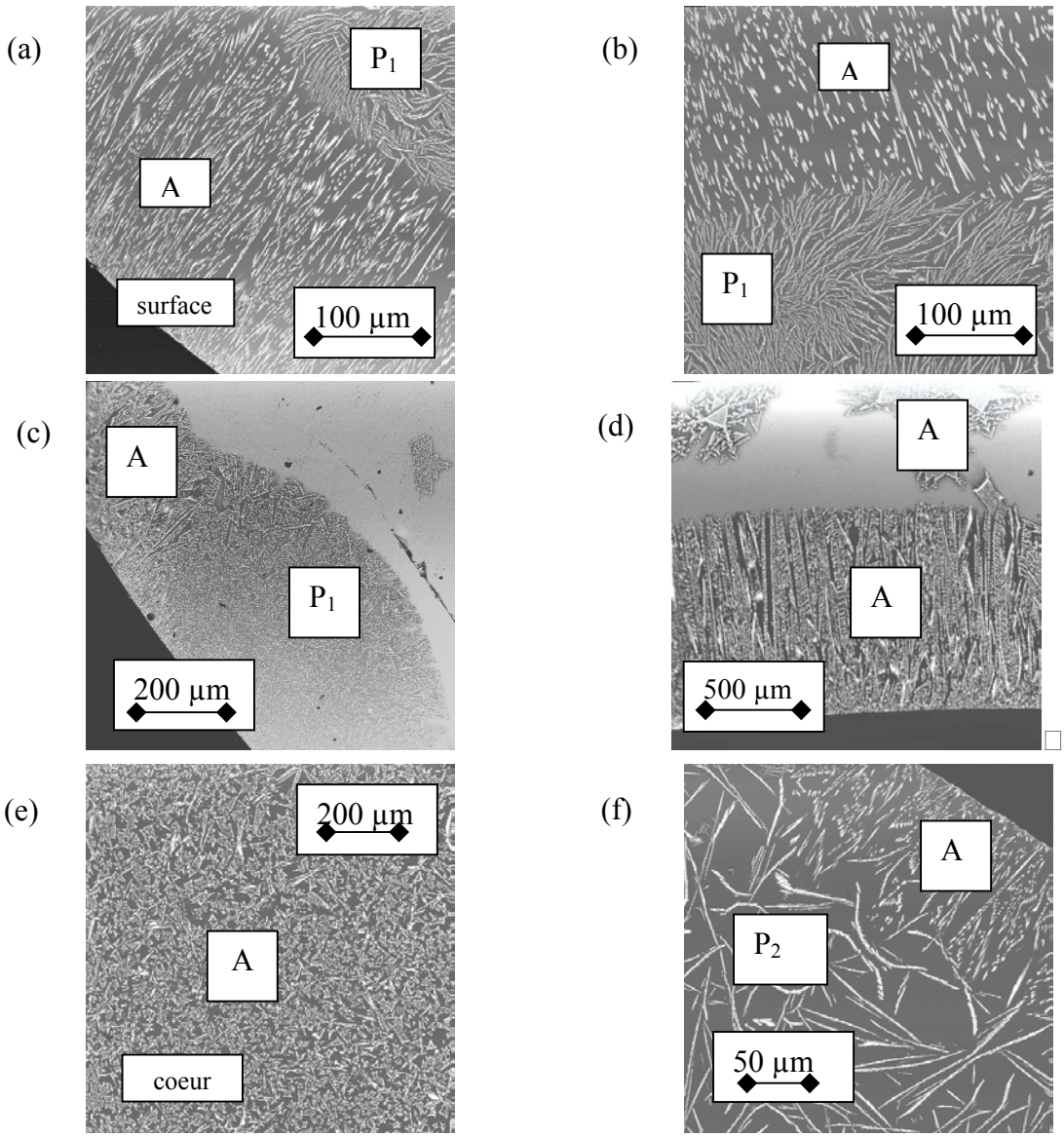


Figure 20. Clichés MEB des verres (Si-B)Rx traités thermiquement par une nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et une croissance de 30h à 870°C. (a) (Si-B)Rinfini, (b) (Si-B)R10, (c) (Si-B)R5, (d) (Si-B)R3, (e) (Si-B)R2 et (f) (Si-B)R1,5. Sont indiqués par A les zones de cristallisation d'apatite, par P_1 ou P_2 les zones de cristallisation des phases cristallisant respectivement au sein des verres (Si-B)R10 et Rinfini et (Si-B)R1,5.

A l'issue d'une descente en température depuis l'état fondu à la vitesse de 6°C/min, les verres de la série "(Si-B)Rx" ne présentent aucune dévitrification apparente (vérifié par MEB et EDX), à la différence des autres séries de verres étudiées (voir Remarque) (Tableau 11, Figure 18). Ainsi, pour de tels traitements en température, la valeur du rapport Si / B dans les verres semble n'avoir qu'une influence modérée sur la tendance des verres à cristalliser. Cette observation est tout à fait en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire (cf. Chapitre 2) au cours de laquelle la variation de la quantité de bore dans la composition n'avait provoqué aucun changement de tendance des différents verres à cristalliser.

Des essais de descente lente en température à une vitesse de 1°C/min ont été réalisés sur les différents verres de cette série. Les verres présentent alors une dévitrification partielle et une augmentation de la cristallisation à mesure que le rapport Si / B diminue. L'unique phase qui cristallise alors au sein des différents verres est la phase apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$. Cette évolution de la tendance à la cristallisation apparaît d'ailleurs contraire aux observations de Li et al.[16] qui indiquent que

l'augmentation de la quantité de bore dans leurs verres conduit à une augmentation de la solubilité de la terre rare (cf. Chapitre 2).

Par contre, après un traitement thermique de nucléation – croissance (de 30h), de fortes évolutions en terme de dévitrification sont observées, avec en particulier la cristallisation supplémentaire de phases (P_1 et P_2) autres que l'apatite (habituellement présente de façon exclusive au sein des différents verres contenant du néodyme étudiés jusqu'ici) (Tableau 11, Figure 19).

Concernant tout d'abord la cristallisation de la phase apatite (de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$), celle-ci s'intensifie, avec une augmentation de la vitesse de nucléation dans la masse à mesure que le rapport Si / B diminue. Notons toutefois que le nombre de germes d'apatite formés dans l'ensemble de ces verres semble plus faible que celui des autres séries de verres étudiées.

Pour les valeurs extrêmes des rapports Si / B introduits dans ces verres (verres (Si-B)Rinfini, R10 et R5 d'une part et (Si-B)R1,5 d'autre part), de nouvelles phases cristallines se forment (phases P_1 et P_2). Chacune de ces phases est constituée des trois mêmes éléments que l'apatite (silicium, calcium et néodyme), mais leurs compositions, mal définies, sont différentes. En effet, d'une part les pics de diffraction associés à chacune de ces phases sont larges et mal définis (beaucoup d'essais d'identification de phase ont été réalisés parmi l'ensemble des fiches JCPDS, quelques silicates de néodyme ou de calcium pourraient convenir, mais l'aspect des pics de diffraction ne nous permet pas de conclure sur la nature de la phase) (Figure 19). D'autre part, bien que la taille des cristaux soit suffisante pour les analyses de microsonde, tous les pointés réalisés pour un même échantillon donnent des résultats légèrement différents (paragraphe C). Ceci semble traduire une distribution des paramètres de maille et de composition des cristaux des phases P_1 et P_2.

C. Nature des phases formées

Des analyses microsonde ont été réalisées sur les verres de la série "(Si-B)Rx", notamment pour déterminer la composition des cristaux P_1 et P_2. Comme cela a expliqué précédemment, les pointés réalisés sur ces phases sont tous légèrement différents les uns des autres (contrairement à ceux réalisés sur les cristaux d'apatite pour lesquels la composition est uniforme pour un même échantillon), signifiant qu'il existe des légers changements de composition d'un cristal à l'autre.

Les éléments incorporés dans chaque type de cristaux sont – comme dans l'apatite – le silicium, le calcium et le néodyme, mais dans des proportions différentes. Pour une même proportion en silicium, la phase P_2 (verre (Si-B)R1,5) renferme un rapport Ca / Nd de ~ 0,1 alors que la phase P_1 (verres (Si-B)Rinfini, R10 et R5) renferme un rapport Ca / Nd de ~ 1,5. Pour des valeurs intermédiaires de R = Si / B, l'unique phase qui cristallise est la phase apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, pour laquelle le rapport Ca / Nd est de ~ 0,25 (dans l'ensemble des verres parents, le rapport Ca/Nd est fixe et égal à 0,88).

Il apparaît donc que selon la valeur du rapport Si / B, la composition des phases cristallines qui se forment au sein des verres varie, avec l'incorporation, pour une même quantité de silicium par unité formulaire, d'un rapport Ca / Nd d'autant plus important que le rapport Si / B est grand, i. e. que le taux de silicium est fort et celui de bore faible.

D. Conclusion

Au sein du verre de base AS-Nd16, la variation du rapport (Si / B) n'a qu'une influence très modérée sur la tendance du verre à cristalliser (il existe en outre une faible vitesse de nucléation dans le coeur des verres). Il apparaît, uniquement pour de longs traitements thermiques (croissance de 30h ici), que ces verres ont d'autant plus tendance à cristalliser que le rapport (Si / B) diminue, contrairement aux résultats de Li et al. obtenus sur la limite de solubilité de la terre rare dans le verre en fonction du taux de bore introduit dans la composition[16]. Cependant, la vitesse de nucléation reste relativement faible pour tous les verres de cette série en comparaison de certains verres des séries précédentes.

Par contre, le rapport (Si / B) du verre parent influe fortement sur la nature des phases cristallines formées dans le coeur (composition, structure et microstructure). Outre la présence de l'apatite (seule phase observée dans les séries précédentes), deux nouvelles phases P_1 et P_2 ont été mises en évidence au sein de cette série de verres. L'ensemble des phases cristallines formées dans ces verres renferme toujours les trois seuls éléments silicium, calcium et néodyme, mais dans des proportions variables. Il apparaît en particulier que **plus le rapport (Si / B) est élevé, plus le rapport (Ca / Nd) incorporé au sein de la phase cristalline formée dans le coeur du verre est grand**. Il a déjà été vu, au sein des autres séries de verres étudiées, que la composition de la phase apatite formée dépendait légèrement de celle du verre parent. Toutefois, la phase apatite restait la seule phase formée au sein de ces verres. Dans la présente série, le rapport (Si / B) ne gouverne pas la tendance à la cristallisation de la phase apatite mais la **nature** des phases cristallines formées.

V. ÉTUDE DU VERRE SANS CALCIUM

A. Etude par ATD

Remplacer l'ensemble du calcium par du sodium au sein du verre de base AS-Nd16 provoque une diminution de T_g (Figure 21 et Tableau 12). Une telle évolution s'explique assez simplement. En effet, lorsque l'ensemble des ions Ca^{2+} est remplacé par des ions Na^{+}, la force de champ moyenne des ions modificateurs de réseau (Na^{+}, Ca^{2+} et Nd^{3+}) diminue, la rigidité du réseau est donc amoindrie et la température de transition vitreuse est de ce fait plus faible.

Par ailleurs, aucun des deux verres AS-Nd16 avec ou sans calcium ne présente de pics exothermiques de cristallisation notable (Figure 21). On s'attend donc à ce que le verre AS-Nd16-sansCa présente une faible tendance à cristalliser.

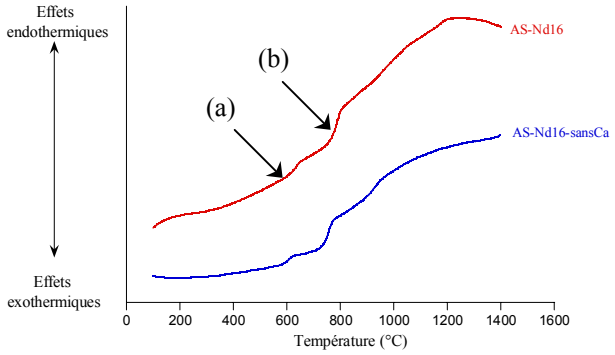


Figure 21. Thermogrammes ATD des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa (granulométrie 80 – 125 µm, vitesse de chauffe 10°C/min). (a) transition vitreuse, (b) effet endothermique extrinsèque.

Verres	T_g (°C)
AS-Nd16	610
AS-Nd16-sansCa	590

Tableau 12. Valeurs des T_g des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa déterminées par ATD.

B. Tendance des verres à la cristallisation lors d'une descente lente en température depuis l'état fondu ou par traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg + 20°C) et de croissance de 30h à 870°C

L'aspect des verres de la série "(Si-B)Rx" traités par descente en température depuis l'état fondu à la vitesse de 6°C/min ou par traitement thermique de nucléation – croissance est présenté ci-dessous (Tableau 13, Figure 22 et Figure 23).

	Descente en température depuis l'état fondu (6°C/min)		*Traitement thermique de 2h à (Tg + 20°C) et 30h à 870°C*	
	surface	*coeur*	*surface*	*coeur*
AS-Nd16	-	-	Apatite calcique: +++ (épaisseur 1 mm)	Apatite calcique: + (taille cristallites ~ 300 µm)
AS-Nd16-sans Ca	-	-	Apatite sodique < 5% vol. (tubes hexagonaux, épaisseur ~ 150 µm)	-

Tableau 13. Evolution de la tendance des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa à la cristallisation lors d'une descente en température 6°C/min ou par traitement thermique (N + C). L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le coeur de l'échantillon est représentée par un nombre de croix croissant.

Remarque : Dans le but de tenter de faire cristalliser le verre AS-Nd16-sansCa et d'analyser la phase cristalline formée, une descente lente en température à la vitesse de 1°C/min a été réalisée. A l'issue du traitement, aucune cristallite n'est visible au sein de l'échantillon à la différence du verre AS-Nd16. **Le verre sans calcium a donc une tendance à cristalliser beaucoup plus faible que son correspondant AS-Nd16.**

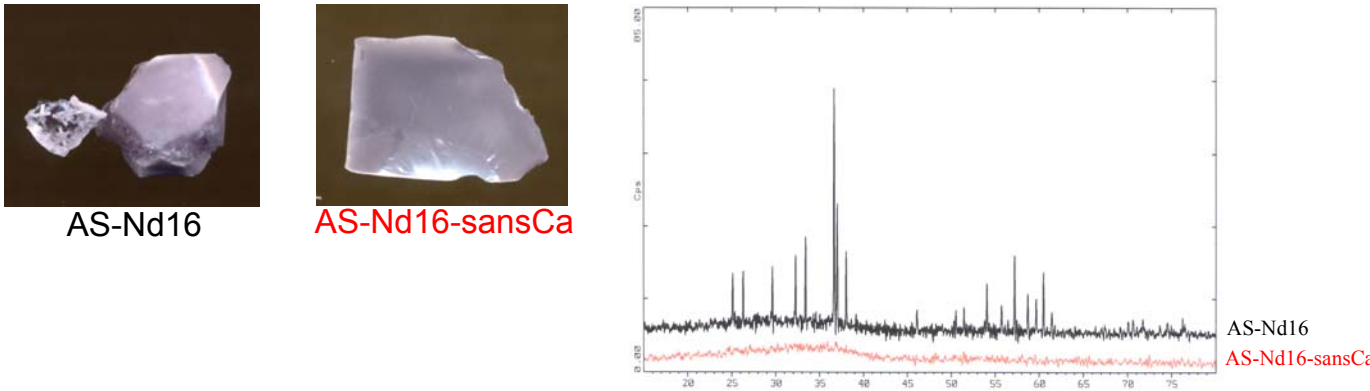


Figure 22. Photos et DRX des verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa (vue de haut, donc tranche de l'échantillon non visible) traités thermiquement par une nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et une croissance de 30h à 870°C. Les pics de diffraction correspondent à l'apatite calcique.

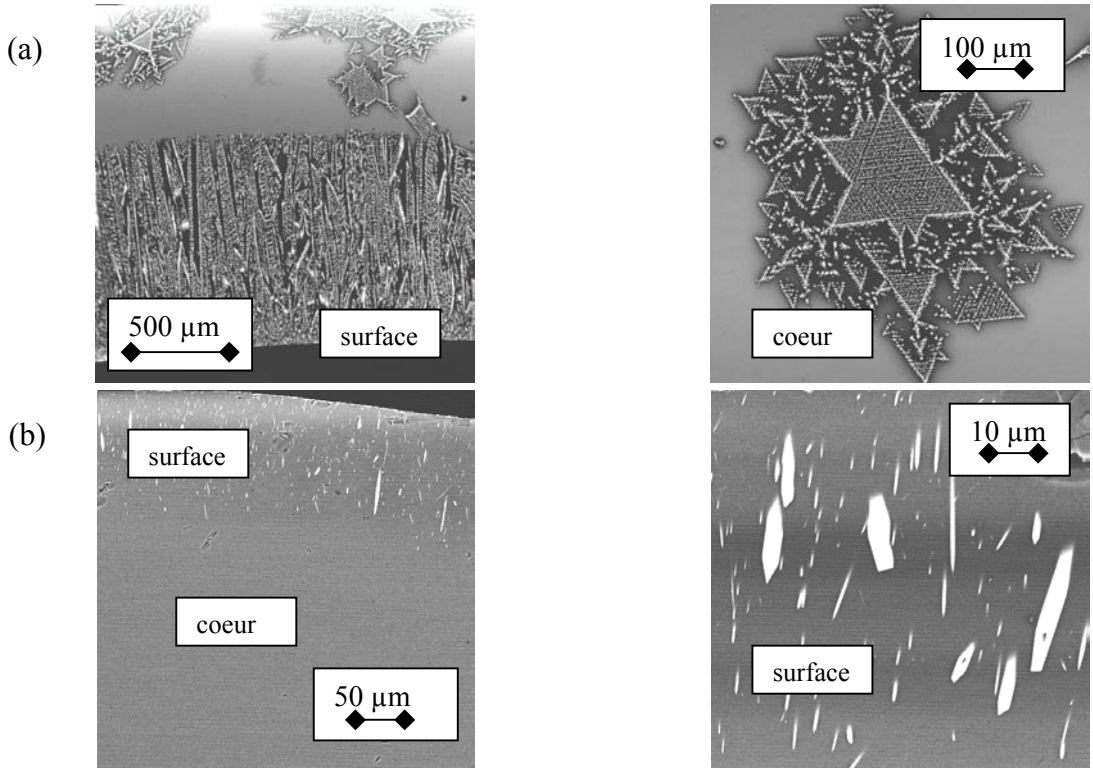


Figure 23. Clichés MEB des verres (a) AS-Nd16 et (b) AS-Nd16-sansCa traités thermiquement par une nucléation de 2h à (T_g + 20°C) et une croissance de 30h à 870°C. Tous les cristaux visibles sont de l'apatite (a) calcique (b) sodique.

Le verre AS-Nd16-sansCa présente une très faible tendance à la cristallisation, qui se traduit en particulier par une faible vitesse de nucléation en surface (hétérogène) et une vitesse quasiment nulle dans la masse. Le nombre de germes formés étant très limité, la croissance des cristaux n'est pas gênée et ceux-ci se présentent sous forme d'hexagones troués. Au contraire, la vitesse de nucléation hétérogène de surface du verre AS-Nd16 est beaucoup plus importante, et la croissance des germes est gênée par les cristaux voisins. Dans ce cas, la microstructure obtenue est différente (rassemblement de nombreux

germes sous forme d'étoiles, symétrie hexagonale). Si les enthalpies libres de formation ΔG_f des phases apatite sodique et calcique sont telles que : $|\Delta G_f (Na)| << |\Delta G_f (Ca)|$, cela pourrait expliquer le fait que les vitesses de nucléation et de croissance soient bien plus élevées dans le cas de l'apatite calcique. Toutefois, nous n'avons trouvé aucune information dans la littérature sur de telles données.

C. Composition des phases cristallines formées

La composition des cristaux qui se forment dans les verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa a été déterminée par microsonde (taille de cristaux > 3 μm^2).

	% mol. Oxydes présents dans les cristaux	Proposition d'une formule d'apatite avec n(Ox) = 26 fixe
AS-Nd16 (desc 1°C/min)	48,73 SiO_2 20,11 CaO 31,16 Nd_2O_3	$\mathbf{Ca_{2,48}\,Nd_{7,68}\,Si_{6,00}\,O_{26}}$
AS-Nd16-sansCa (N + C)	55,90 SiO_2 4,62 Na_2O 39,48 Nd_2O_3	$\mathbf{Na_{1,02}\,Nd_{8,74}\,Si_{6,19}\,O_{26}}$

Tableau 14. Analyses de microsonde des cristaux présents dans les verres AS-Nd16 et AS-Nd16-sansCa traités par descente en température à 1°C/min ou par nucléation – croissance.

Il s'avère donc que, **sans calcium dans la composition du verre parent, la phase cristalline qui se forme est une apatite sodique, de composition proche de $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$**. Notons que cette phase est celle qui cristallise au sein des verres saturés en terres rares étudiés par Li et al.[17] appartenant au système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3 (TR = La, Nd, Gd). Toutefois, il est important de relever que, même à l'issue de traitements thermiques prolongés dans notre cas (croissance de 30h), la formation de cristaux d'apatite sodique reste très limitée dans le verre AS-Nd16-sansCa (bien que le taux de sodium dans le verre parent soit de quasiment 21 % molaires de Na_2O).

D. Conclusion

Lorsque le verre de base AS-Nd16 cristallise, par descente lente en température ou par traitement thermique (N + C), l'unique phase qui se forme est une apatite calcique, ne contenant pas de sodium en quantités significatives. Lorsque, au sein de ce même verre, l'ensemble du calcium est remplacé par du sodium, la seule phase cristalline qui se forme est une phase apatite sodique, avec une vitesse de nucléation bien plus faible que celle de l'apatite calcique (seule une faible nucléation hétérogène de l'apatite sodique en surface du verre est observée). Dans ces deux systèmes, il est fortement possible que l'activité de la terre rare soit différente, en raison de la force de champ plus élevée de Ca^{2+} par rapport à Na^+. Il est notamment fortement possible que l'environnement de la terre rare soit plus contraint dans le verre AS-Nd16 en particulier si un mélange (Ca^{2+}, Na^+) est localisé au voisinage des ions TR^{3+} (cf. Chapitre 6). Dans ce cas, l'activité des terres rares dans le verre AS-Nd16 est supérieure à celle dans le verre AS-Nd16-sansCa, et leur tendance à se séparer du verre (en cristallisant) est de ce fait plus marquée.

Dans les systèmes étudiés par Li et al. (SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3), au-delà de la limite de solubilité de la terre rare dans le verre, intervient la cristallisation de la phase apatite sodique $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$[17]. En revanche, en présence de l'oxyde d'alcalino-terreux SrO et sans Na_2O, Li et al. ont observé la cristallisation de la phase $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$[18]. Toutefois, ces auteurs n'ont pas étudié l'effet de

l'incorporation simultanée d'alcalins et d'alcalino-terreux au sein de leurs verres, comme cela est le cas pour le verre AS-Nd16, ou bien même mené une étude comparative entre les verres renfermant des alcalins ou des alcalino-terreux en terme de vitesse de cristallisation.

Il serait intéressant de comprendre pourquoi un verre parent contenant à la fois du sodium et du calcium ne cristallise pas sous forme d'une apatite mixte sodocalcique, mais de manière exclusive, sous forme d'apatite calcique. A notre connaissance, l'existence d'apatite sodocalcique (et même alcaline + alcalinoterreuse) n'est pas signalée dans la littérature. Cette étude pourrait être poursuivie en essayant de synthétiser des céramiques mixtes sodocalciques $Ca_{2x/(x+y)}Na_{y/(x+y)}Nd_{(8x+9y)/(x+y)}Si_6O_{26}$ et également en introduisant dans les verres parents des quantités intermédiaires de sodium et calcium que celles introduites dans les deux verres AS-Nd16 avec ou sans Ca dans le but d'étudier, entre autres, l'évolution de leur tendance à la cristallisation et de la composition des cristaux formés.

Par rapport à l'application industrielle visée pour le verre A, une amélioration de composition – en terme de réduction de la tendance du verre à cristalliser - pourrait consister à réduire le rapport Ca/Na du verre. Toutefois, il faudrait dans ce cas vérifier qu'un tel changement (diminution du taux de calcium et une augmentation de celui de sodium) n'induise pas une altération des propriétés de comportement du verre à long terme (durabilité chimique notamment).

VI. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

Dans l'ensemble de ce chapitre, une étude par ATD a été menée afin de suivre l'évolution de T_g et des pics de cristallisation en fonction de la composition des verres. T_g augmente avec la teneur du verre AS en Nd_2O_3 (augmentation de la force de champ moyenne des ions modificateurs du verre, ΔT_g de 30°C au sein de la série) et augmente fortement à mesure que le caractère peralumineux du verre s'intensifie (augmentation du taux de Al_2O_3 et diminution simultanée de ceux de Na_2O et CaO, ΔT_g de 125°C au sein de la série). Egalement, T_g augmente lorsque le rapport Si/Al diminue (ΔT_g de 30°C au sein de la série, cette évolution est moindre que pour la série (Na-Al)Rx car le taux de modificateurs est constant et tous les verres sont peralcalins). Enfin, T_g diminue lorsque le rapport Si/B diminue (ΔT_g de 25°C au sein de la série).

Par ailleurs, l'influence de différents éléments (Nd, Na, Ca, Al, Si et B) sur la tendance du verre de base AS-Nd16 à cristalliser a été étudiée, aussi bien par refroidissement contrôlé de la fonte de verre que par traitement thermique de nucléation – croissance. Il apparaît tout d'abord que l'augmentation de la **concentration en néodyme** dans le verre augmente de façon notable la vitesse de nucléation (dans la masse du verre en particulier) et la proportion de cristaux d'apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ susceptible d'être formés selon les deux traitements en température utilisés. Egalement, plus la teneur en Nd_2O_3 dans le verre est forte, plus la composition de la phase apatite est riche en néodyme (apatite contenant de 28,5 % molaires de Nd_2O_3 pour Nd10 à 34,5 % pour Nd30). Egalement, la valeur de 16 % massiques de Nd_2O_3 incorporés dans le verre AS semble être une valeur limite pour l'application visée, puisqu'au-delà de cette teneur en Nd_2O_3, la tendance des verres à cristalliser est forte.

Pour les **verres peralcalins**, au sein desquels il existe un excès de compensateurs de charge (Na_2O et CaO) par rapport à l'alumine (cas des verres (Na-Al)R100 à R65 et verres de la série "(Si-Al)Rx"), l'augmentation de la quantité d'alumine dans la composition augmente fortement la tendance à la cristallisation de la phase apatite au sein des verres (augmentation de la vitesse de nucléation en surface et dans le coeur de l'échantillon). Pour les **verres peralumineux**, aucune cristallisation n'a été observée à l'issue des différents traitements en température, signifiant qu'a priori, l'organisation du réseau vitreux, et en particulier l'environnement autour des ions Al^{3+} semble totalement différente au sein de ces verres (les études spectroscopiques présentées dans le Chapitre 6 confirment cette hypothèse).

Au sein du verre AS-Nd16, la **variation du rapport (Si / B)** ne semble avoir qu'un effet très modéré sur l'évolution de la vitesse de cristallisation et sur la proportion de cristaux formés au sein des verres. Par contre, en fonction du taux de bore et de silicium introduits dans la composition, la **structure et la microstructure des phases** cristallines formées (renfermant de manière exclusive les trois mêmes éléments Si, Ca et Nd) évolue significativement (apparition de deux nouvelles phases non identifiées P_1 et P_2). Il apparaît ainsi que plus le rapport (Si / B) est élevé, plus le rapport Ca / Nd incorporé au sein de la phase cristalline est grand.

Ainsi, au travers de l'étude de nos différentes séries de verres, il apparaît que dans le verre de base AS, la quantité d'alumine gouverne la vitesse de cristallisation de l'apatite dans la masse, et que le rapport de concentrations entre les deux formateurs Si et B joue sur la nature et la structure des cristaux formés.

Enfin, il a été montré que lorsque calcium et sodium sont simultanément introduits dans la composition de verre, **l'apatite cristallisant de manière exclusive est une apatite calcique** (de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$) et non sodique. En substituant l'ensemble des ions Ca^{2+} par des ions Na^+, l'apatite sodique est susceptible de se former, mais en de très faibles quantités.

VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] W. J. Weber, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (7) (1993) 1729.
[2] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle, *J. Mater. Res.* **13** (6) (1998) 1434.
[3] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby **94-95** (1994) 43.
[4] I. N. Chakraborty, H. L. Rutz, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **84** (1986) 86.
[5] R. K. Brow, D. R. Tallant, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [9] (1996) 2410.
[6] H. Scholze, *Le Verre*, 2ème édition, Institut du verre, Paris (1974).
[7] S. Saiello, F. Branda, A. Buri, A. Marotta, *Verres réfract.* **36** (5) (1982).
[8] C. G. Bergeron, C. K. Russell, A. L. Friedberg, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (5).
[9] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *Ceram. Trans.* **107** (2000) 131.
[10] A. K. Varshneya, dans *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press (1994).
[11] M. Qian, L. Li, H. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 1.
[12] W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 1.
[13] Y. H. Yun, P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 363.
[14] S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **45** (1981) 29.
[15] K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30** (1947) 277.
[16] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **283** (2001) 237.
[17] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *J. Non-Cryst. Solids* **272** (2000) 46.
[18] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, D. K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids* **278** (2000) 35.

CHAPITRE 5

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE RÔLE STRUCTURAL DES TERRES RARES DANS LES VERRES D'OXYDES

CHAPITRE 5
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE RÔLE STRUCTURAL DES TERRES RARES DANS LES VERRES D'OXYDES

Afin de mieux comprendre le rôle structural et l'environnement de la terre rare (TR) au sein du verre AS (à sept oxydes), un examen de la littérature a été réalisé sur différents systèmes verriers simples contenant des terres rares. Le but de ce chapitre est à la fois d'obtenir pour chaque type de verre des informations sur leur structure et également de **comprendre le mode d'insertion et le rôle structural de la terre rare au sein du réseau vitreux**.

Les **systèmes silicates ou borates de terres rares** à deux, trois ou quatre oxydes (SiO_2 ou B_2O_3, M_2O (et/ou M'O) et / ou Al_2O_3, TR_2O_3) et les **systèmes borosilicatés de terres rares** à quatre ou cinq oxydes (SiO_2, B_2O_3, M_2O (et/ou M'O) et / ou Al_2O_3, TR_2O_3) (avec M un alcalin et M' un alcalino-terreux) seront étudiés. Notons que l'effet alcalin mixte ne sera pas mentionné dans ce chapitre, car le verre AS ne contient qu'un seul type d'alcalin, le sodium. En revanche, dans le cas d'une introduction simultanée d'alcalins et d'alcalino-terreux au sein de la composition, le comportement respectif des deux cations dans le verre sera étudié en détail.

Pour chaque système, la structure du verre sans terres rares sera brièvement décrite. Seront ensuite présentés les résultats de la littérature sur les mêmes verres avec terres rares, en distinguant le cas où la terre rare est introduite en faible concentration (rôle de sonde structurale ponctuelle) du cas où sa concentration est élevée. Seront davantage détaillés les résultats obtenus par les mêmes méthodes de caractérisation que celles mises en œuvre au Chapitre 6 (spectroscopie Raman, RMN, EXAFS, absorption optique), de manière à ce qu'ils puissent nous servir de base de comparaison avec ceux obtenus pour nos séries de verres.

Remarque : Bien que l'étude des propriétés et caractéristiques physico-chimiques de certains de ces systèmes riches en terres rares (LnSiAlO et verres SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O notamment) ait déjà été abordée au Chapitre 2, l'accent sera mis ici sur les caractéristiques structurales de ces verres.

I. LES TERRES RARES DANS LES VERRES SILICATÉS

A. Système SiO_2 - TR_2O_3

La silice SiO_2, qui est un oxyde formateur, peut, par définition, former un verre à elle seule. Celui-ci est alors formé de tétraèdres (Td) SiO_4, connectés entre eux par les sommets pour former une structure en anneaux contenant chacun un nombre d'unités SiO_4 aléatoire (Figure 1). Les atomes d'oxygène présents au sein du verre sont donc tous pontants (unités appelées SiO_4 Q^4) et le réseau totalement polymérisé[1].

L'incorporation de terres rares TR_2O_3 est très difficile au sein de la silice pure et le diagramme de phase binaire SiO_2 - TR_2O_3 possède une large zone d'immiscibilité, s'étendant de **moins de 1 % à plus de 20 % molaires de Nd_2O_3**[2]. Ceci s'explique par le fait que les ions TR^{3+} possèdent une force de champ Z/a^2 élevée (avec Z la valence de la terre rare et a, la distance TR - O), marquant leur affinité pour les atomes d'oxygène non pontants (NBO), inexistants au sein de la silice pure et donc leur forte tendance à se séparer du réseau silicaté (séparation de phases)[3].

Pour les très fortes concentrations en terres rares dans le verre (> 20 % molaires), la température de liquidus est très élevée et les études réalisées sur de tels systèmes sont de ce fait très peu nombreuses.

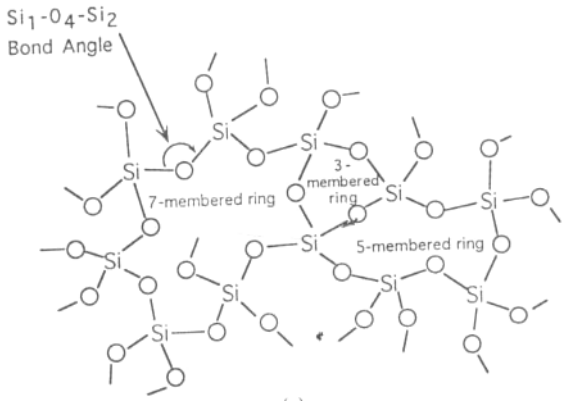


Figure 1. Schéma du réseau vitreux de la silice SiO_2[1].

Pour les faibles teneurs en terres rares dans le verre (< 1 % molaire), la forte interaction entre le lanthanide et l'oxygène mène très rapidement à la **formation de clusters TR – O – TR** coexistant avec les unités Si – O – Si, pouvant causer une démixtion au sein du réseau vitreux. La formation de tels clusters a été suivie par différentes techniques de caractérisation comme l'EXAFS et le XANES au seuil L_{III} du néodyme[4] ou encore par RMN ^{29}Si et plus particulièrement par l'étude des temps de relaxation spin – réseau[5]. Cette dernière méthode a permis de mettre en évidence l'existence de clusters Nd – Nd au sein du verre dès les plus faibles taux de dopage en Nd_2O_3 (300 ppm en poids d'oxyde). Par EXAFS et XANES au seuil L_{III} de Nd[4], il est possible de détecter la présence de clusters au sein du verre par la présence de liaisons Nd – O – Nd. Dans ce cas[4], celles-ci apparaissent à une distance de 3,80 Å (pour un taux de dopage de 2400 ppm en Nd_2O_3 dans SiO_2).

Pour former un verre homogène à base d'oxydes de silicium et de terre rare, il est nécessaire d'introduire un troisième élément permettant une meilleure dispersion des ions lanthanides au sein du réseau vitreux, comme l'aluminium ou un alcalin.

B. Système SiO_2 – M_2O (et/ou M'O) – TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino - terreux)

A notre connaissance, parmi l'ensemble des travaux réalisés sur le système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3, très peu d'entre eux portent sur l'étude structurale de verres SiO_2 - M'O - TR_2O_3, vraisemblablement en raison du caractère fortement réfractaire des ces systèmes. De ce fait, ne seront présentés dans ce paragraphe que les résultats portant sur les systèmes contenant des alcalins.

1. Formation et structure des verres du système SiO_2 - M_2O.

La gamme de formation de verres homogènes dans le système binaire SiO_2 - M_2O (M = alcalin) est variable selon la nature de l'alcalin et s'étend de 0 à 36 % molaires de Li_2O, de 0 à 58 % de Na_2O et de 0 à environ 55 % molaires de K_2O, Rb_2O ou Cs_2O[1]. Notons également que des séparations de phases submicroscopiques peuvent être observées au sein du verre lorsque la teneur en alcalin est peu élevée. Par exemple, dans des verres de silicate de soude, de tels phénomènes interviennent lorsque le taux en Na_2O est inférieur à 20 % molaires[6].

De manière générale, les alcalins sont dits modificateurs de réseau car ils s'insèrent dans le verre en créant un oxygène non pontant (NBO) par ion M^+ et occupent des sites interstitiels du réseau. Ainsi, à mesure que le taux en alcalins augmente, le nombre d'atomes d'oxygène non pontants par unités SiO_4 Q^n (n = nombre d'atomes d'oxygène pontants par unité SiO_4) augmente (la valeur de n diminue, Figure 2),

dépolymérisant le réseau vitreux. Le modèle développé par **Zachariasen et Warren** dans les années 1930[7,8], appelé **« Continuous-Random-Network (CRN) theory »** (modèle du réseau continu aléatoire), prévoyant une répartition aléatoire des ions modificateurs de réseau au sein du verre (Figure 3 (a)), a été revu plus récemment grâce aux nouvelles méthodes de caractérisation accessibles, comme l'EXAFS[9,10], la diffusion de neutrons ou de rayons X[11,12,13] ou encore la dynamique moléculaire[14,15]. Grâce à ces techniques, il a été montré que la distribution des ions modificateurs est en fait inhomogène au sein du réseau, avec des zones riches en modificateurs (sous forme de canaux) et de zones riches en formateurs (Figure 3 (b)) (ce modèle a été nommé par **Greaves**[10] **« Modified-Random-Network » (MRN)** (modèle du réseau continu aléatoire modifié)).

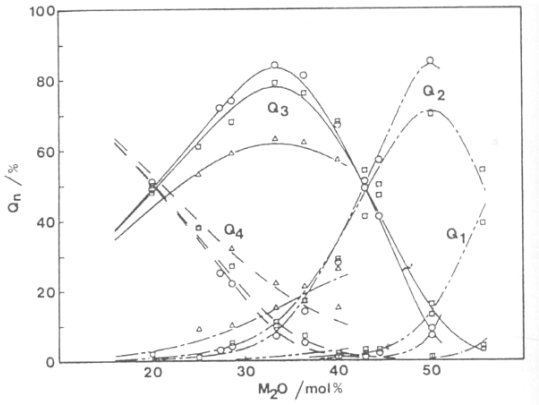


Figure 2. Répartition des unités SiO_4 Q^n (n = nombre d'oxygènes pontants par unité SiO_4) au sein d'un verre SiO_2 - M_2O en fonction du % M_2O introduit (Δ = Li, □ = Na, ○ = K)[16].

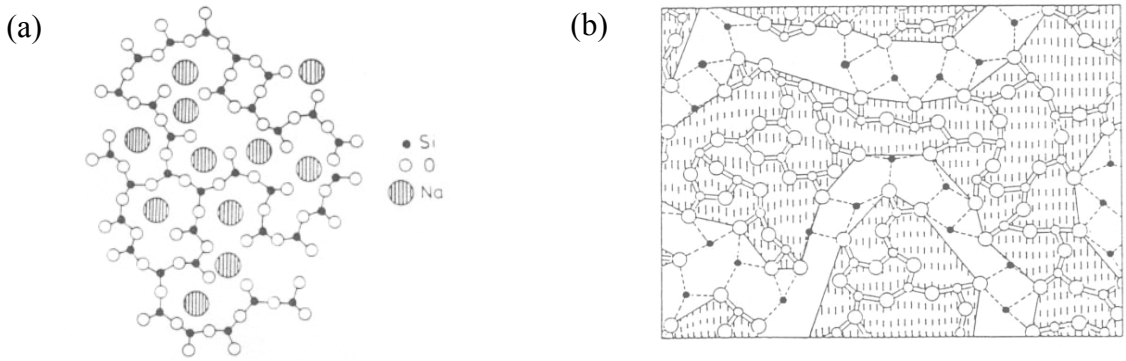


Figure 3. (a) Schéma du réseau vitreux SiO_2 - Na_2O proposé par Zachariasen et Warren (Continuous random network model)[7,8]. (b) Schéma du réseau vitreux SiO_2 - Na_2O proposé par Greaves (Modified random network)[10]. Les cercles noirs pleins représentent les ions modificateurs de réseau.

2. Formation de verres homogènes dans le système SiO_2 - M_2O - TR_2O_3

L'incorporation d'une terre rare dans un système binaire silicate alcalin homogène est bien plus aisée qu'au sein de la silice pure grâce à la présence de **zones dépolymérisées** (zones où les alcalins ont créé des oxygènes non pontants (NBO)), au sein desquelles la **terre rare s'insère préférentiellement**. De ce fait, la gamme de composition menant à la **formation de verres homogènes dans le système ternaire est relativement étendue** (Figure 4). Egalement, il a été montré que des verres homogènes sont élaborables dans ce ternaire quelle que soit la nature de la terre rare (essais réalisés avec TR = Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb), avec substitution du silicium par la terre rare jusqu'à un taux d'environ 10 à 12,5 % molaires selon la nature de la terre rare (augmentation du taux avec le numéro atomique de la terre rare)[6].

Signalons que les verres les plus étudiés dans la littérature sont les verres disilicates alcalins de composition proche de M_2O – 2 SiO_2 + TR_2O_3 et trisilicates alcalins M_2O – 3 SiO_2 + TR_2O_3 (avec M_2O = Na_2O).

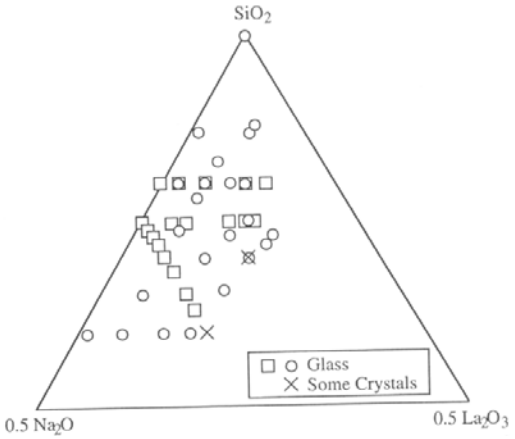


Figure 4. Domaine de formation de verres au sein du système ternaire SiO_2 – 0,5 Na_2O – 0,5 La_2O_3. Les zones de formation d'un verre homogène sont représentées par les carrés et les ronds. Les croix représentent des zones où le verre formé est partiellement cristallisé[6].

Remarque : L'ajout d'une terre rare dans un système binaire contenant un taux de soude inférieur à 20 % molaires n'a été que peu étudié, mais il est fort probable que son addition provoque des changements de microstructure et de structure du verre, supprimant ou au contraire renforçant la séparation de phases déjà présente au sein du réseau vitreux[6].

3. *Structure des verres SiO_2 - M_2O - TR_2O_3*

La structure des verres du système SiO_2 - M_2O - TR_2O_3 dépend du mode d'incorporation de la terre rare au sein de la composition : soit rajoutée à la composition vitreuse **sur l'ensemble des deux autres oxydes SiO_2 et Na_2O (cas (1))** soit **substituée au sodium, à nombre d'atomes d'oxygène constant dans le verre (cas (2))**.

(1 - x) (75 SiO_2 – 25 Na_2O) + x TR_2O_3 cas **(1)**

75 SiO_2 – (25 – x) Na_2O – x/3 TR_2O_3 cas **(2)**

Cas d'un verre « trisilicate » Na_2O – 3 SiO_2[19]

3.1. Rôle structural de TR^{3+} dans le verre

De manière à déterminer le rôle structural de la terre rare au sein du système SiO_2 - M_2O - TR_2O_3 et obtenir des informations sur la structure du verre, différentes techniques telles que l'absorption et la fluorescence optique de l'europium[17,18], la RMN de ^{29}Si [19], la spectroscopie Raman[19,20,21], la dynamique moléculaire[22,23,24,25] ou encore l'EXAFS au seuil L_{III} des terres rares[20,26,27,28] ont été mises en oeuvre.

D'après l'ensemble des résultats obtenus dans ces études, dans le cas où la terre rare est introduite dans la composition **par substitution du silicium ou par ajout global par rapport aux deux oxydes (cas (1))**, la **terre rare TR^{3+} semble jouer dans ces verres un rôle de modificateur de réseau**. En effet, lorsque la concentration en terres rares augmente, beaucoup d'études montrent que le **nombre de NBO formés au sein du verre augmente**[19, 21,23-25,29,30]. Ceci a été mis en évidence, entre autres, par RMN ^{29}Si (déplacement chimique du signal RMN montrant une dépolymérisation du réseau, corrélée à une augmentation de la concentration en unités SiO_4 Q^2 et une diminution de la concentration en unités SiO_4

Q^4) et par spectroscopie Raman[19,20] (évolution des bandes Raman vers les basses fréquences corrélée à une diminution de la concentration en unités SiO_4 Q^3 (Na), apparition d'unités SiO_4 Q^3(La) (existence de liaisons Si – O – La) et augmentation de la concentration en SiO_4 Q^2) (Figure 5 (a) et (b)).

Lorsque la terre rare est introduite dans un verre **par substitution au sodium, à nombre d'atomes d'oxygène constant (cas (2))**, un ion TR^{3+} substitue trois ions Na^+. Dans ce cas, on aurait pu s'attendre à ce que la quantité de NBO reste constante. Cependant, il a été montré que, dans ce cas, à mesure que la concentration en terres rares augmente, le rapport de concentrations de **NBO / Si diminue**[19,23-25]. Ce résultat a à la fois été obtenu par RMN ^{29}Si, par spectroscopie Raman[19] et confirmé par dynamique moléculaire[25] : émergence d'unités SiO_4 Q^4 quand la concentration en terres rares augmente (Figure 5 (c) et (d)). Pour expliquer ce phénomène, l'hypothèse de la présence **d'ions oxygène libres (O^{2-})** liés à aucun atome de silicium a été émise[19,22-25] (entre 0,53 % et 2,4 % des atomes d'oxygène présents dans le verre selon les études[19,23-25]). Ces ions libres seraient en fait liés à des ions TR^{3+} au sein de clusters TR – O – TR dans des micro-hétérogénéités. L'étude de l'incorporation *de très faibles quantités de terres rares* (TR = Eu) dans un verre « disilicate » (Na_2O – 2 SiO_2) par dynamique moléculaire[22] a également montré l'existence d'ions libres. En outre, il est proposé que la formation de ces entités intervienne dans le verre quel que soit le taux de modificateurs ou de terres rares dans le verre[22]. Selon les simulations effectuées[22], ces ions oxygène libres représenteraient 5,3 % des ions oxygène de la première sphère de coordination de l'europium. Pour expliquer l'origine de ces ions oxygène, un modèle a été proposé[22] : 1) l'ion Na^+ couperait localement le réseau silicaté pour créer des NBO, 2) l'ion Eu^{3+} attirerait des NBO dans son potentiel, les « libérant » du réseau silicaté, 3) les ions Na^+ au voisinage de la terre rare viendraient alors compenser localement les charges.

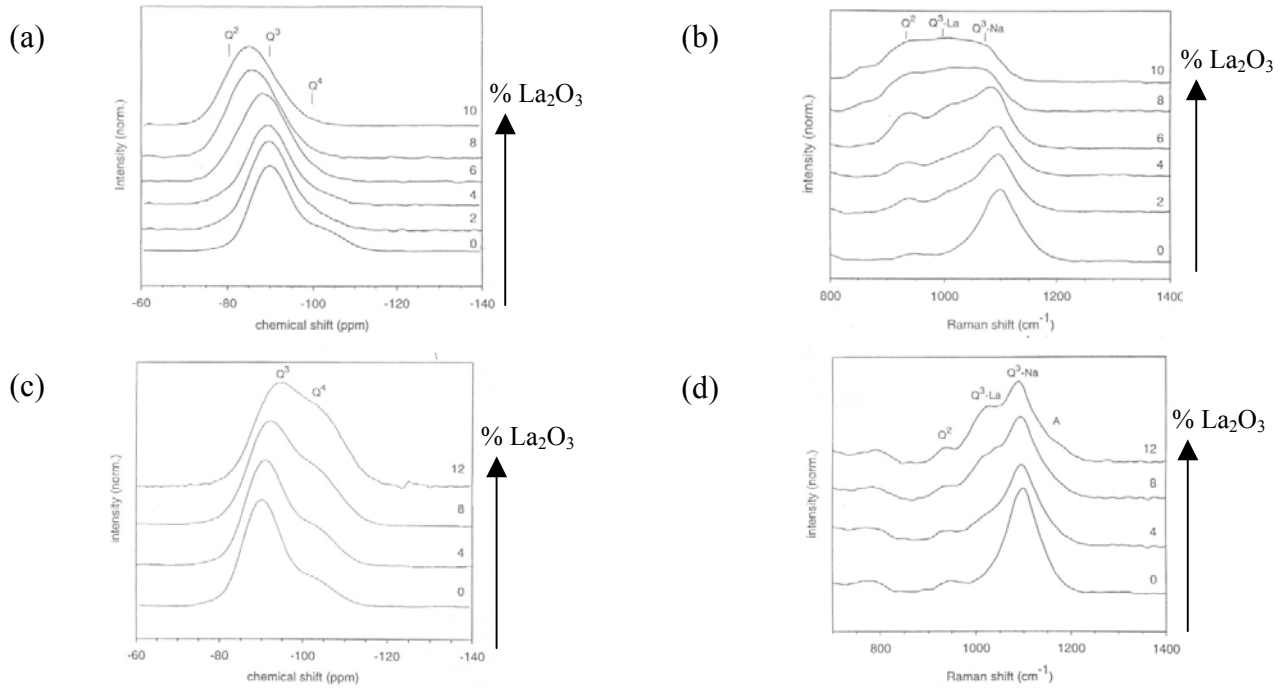


Figure 5. (a) Spectre RMN ^{29}Si et (b) Spectre Raman de verres SiO_2 - Na_2O - La_2O_3 à % variable en La_2O_3 (La_2O_3 rajouté au verre (cas (1)). (c) Spectre RMN ^{29}Si et (d) Spectre Raman de verres SiO_2 - Na_2O - La_2O_3 à % variable en La_2O_3 (La_2O_3 substitué au sodium (cas (2))[19].

3.2. Environnement de la terre rare dans des verres silicates alcalins faiblement dopés en TR_2O_3

L'environnement de la terre rare n'a été étudié qu'au sein de verres très faiblement dopés en terres rares. Dans des verres silicates alcalins contenant 1 % mol. de Nd_2O_3, la terre rare possède une **proportion significative de NBO dans sa sphère de coordination quelle que soit la concentration en M_2O introduite dans le verre**. Ceci est en particulier visible par absorption optique du néodyme[31,32]. En effet, dans ces verres, l'allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} (Figure 6, existence d'épaulements sur les flancs de plus faible énergie de la transition, voir Chapitre 6 pour de plus amples détails sur la description des transitions de l'ion Nd^{3+} étudiées en absorption optique), inchangée avec la teneur en M_2O, est caractéristique d'un environnement de la terre rare fortement dépolymérisé (voir au paragraphe II. C. l'allure de la transition hypersensible de l'ion Nd^{3+} dans un verre borate alcalin plus ou moins polymérisé en fonction du taux de M_2O introduit pour comparaison).

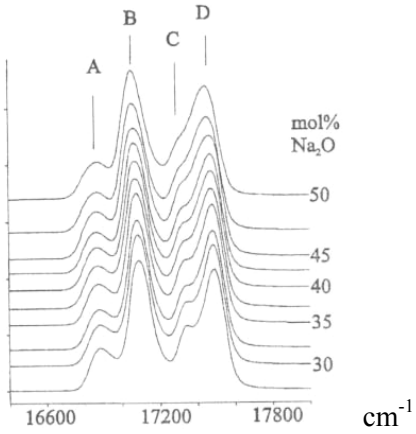


Figure 6. Allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} des spectres d'absorption optique des verres du système (100 – x) SiO_2 – x Na_2O : 1 Nd_2O_3 (T = 10 K). La présence d'épaulements (A et C sur la figure) sur les flancs de plus faible énergie de la transition est caractéristique d'un environnement dépolymérisé de la terre rare.

D'autre part, l'environnement de la terre rare dans ces verres (très faibles concentrations en terres rares) a été déterminé par dynamique moléculaire[22] et par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme et de l'erbium[26] et apparaît être, dans les deux cas, **un environnement riche en ions alcalins**. Par EXAFS[26], la coordinence en oxygène de la terre rare (TR = Nd ou Er) semble en moyenne égale à 10 ou 11 dans les verres trisilicates Na_2O – 3 SiO_2 : 0,3 TR_2O_3, avec une distance (Er - O) de 2,26 Å et (Nd - O) de 2,36 Å. En revanche, au sein d'un verre disilicate Na_2O – 2 SiO_2 : ε Eu_2O_3 étudié par dynamique moléculaire[22], l'europium semble être entouré de 6 atomes d'oxygène, dont 93 % de NBO (dont 5,3 % d'ions oxygène libres) et 7% de BO à une distance moyenne de 2,76 Å[22]. Egalement, des seconds voisins, de nature sodium pour la plupart, se placeraient à une distance moyenne de 4,82 Å de la terre rare[22]. Enfin, d'autres études de ces systèmes par EXAFS ou par dynamique moléculaire[20,23-25] ont montré que la coordinence moyenne de la terre rare (TR = La) dans ces verres est de 6 ou 7 avec une distance (TR – O) de 2,42 Å[20] à 2,52 Å[23-25], sans faire référence aux seconds voisins (voir Remarque 1).

Il a également été montré par fluorescence optique (transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+}) que la covalence de la liaison Eu – O (relaté par la position de la raie en énergie) et la symétrie (liée à la largeur à mi-hauteur de la transition) augmentaient avec le taux en ions modificateurs dans le verre (du système SiO_2 – Na_2O – 1 Eu_2O_3)[17].

Remarque 1: Par EXAFS au seuil L_{III} des terres rares dans des verres de silicates alcalins, un certain nombre d'études a été réalisé[20,26-28]. Notons que celles-ci, pour la plupart d'entre elles, ne font pas mention de la contribution de seconds voisins autour de la terre rare estimant qu'elle n'est pas exploitable car d'intensité trop faible. Une seule étude, réalisée par Yamaguchi et al.[26], exploite la seconde contribution et proposent qu'elle soit due à des seconds voisins alcalins (voir au Chapitre 6 l'étude réalisée sur les verres étalons silicates alcalins).

Remarque 2 : En fonction de la nature alcaline ou alcalino-terreuse de l'ion modificateur, l'allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} varie fortement. En effet, plus la force de champ de l'ion modificateur est grande, moins les épaulements présents sur le flanc de plus faible énergie de la transition sont marqués (Figure 7)[33].

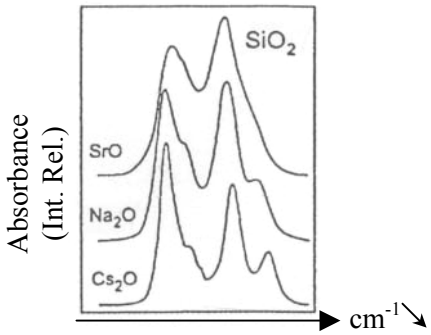


Figure 7. Allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans un verre silicate alcalin ou alcalino-terreux en fonction de la nature de l'ion modificateur (Cs^+, Na^+ ou Sr^{2+}). Dans ces verres, $[M_2O] = [M'O] = 35$ % mol.[33].

C. Système $SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3$

Dans le système ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3, deux principaux types de composition mènent à la formation de verres homogènes. Le premier est dérivé d'un verre de silice pure au sein duquel sont incorporées de très faibles teneurs en terres rares et en alumine (en vue d'applications optiques). Les études réalisées sur ce type de composition portent essentiellement sur la « déclusterisation » des terres rares TR - TR au sein de la silice vitreuse par ajout d'alumine[4,5,34]. En effet, co-doper un verre de silice pure contenant une très faible quantité de terres rares avec de faibles teneurs en Al_2O_3 (dans un ratio atomique Al : Nd de 10 : 1) permet de dissoudre l'ensemble des clusters TR-O-TR formés au sein du verre et ainsi de réduire les transferts d'énergie entre les ions TR^{3+} (amélioration des propriétés de luminescence)[5]. Dans ce cas, il est proposé que les ions Al^{3+}, présents dans le verre en coordinence 4 sous forme d'entités $[AlO_4]^-$, voient leur charge compensée par les ions Nd^{3+}, leur permettant ainsi de s'insérer au sein du réseau silicaté[4,5]. Dans ce cas, des liaisons Nd – O – Si/Al sont visibles par EXAFS à une distance de 3,51 Å au détriment des liaisons Nd – O – Nd (3,80 Å) (paragraphe A)[4]. L'existence d'ions Al^{3+} au voisinage des ions lanthanides a également été mise en évidence par RPE pulsée pour des verres de silice codopés avec Nd_2O_3 et Al_2O_3[35]. De plus, en utilisant des calculs dans le cadre de la fonctionnelle densité (DFT) (pour un verre de silice codopé avec Er_2O_3 et Al_2O_3), un modèle structural a été proposé avec la formation de complexes Er-Al dans lesquels chaque ion Er^{3+} compense la charge de trois ions Al^{3+} en position de substitution dans le réseau silicaté[36]. Le fait que les ions Al^{3+} interviennent dans la sphère de coordination des ions lanthanides en tant « qu'agent de solvation » de ces ions au sein du réseau silicaté a également été proposé par Arai et al. [34] pour rendre compte de leurs résultats de fluorescence optique.

La seconde famille de verres, couramment nommée **LnSiAlO**, contient de fortes teneurs en alumine et en terres rares. Cette famille de verres a déjà été abordée au Chapitre 2, d'un point de vue physico-chimique et technologique. Ici, un résumé des études **structurales** réalisées sur ces verres est présenté.

1. Formation d'un verre homogène dans le ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3

Le domaine de formation de verres dans le système ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3 est présenté au Chapitre 2 (Figure 1). Des verres homogènes peuvent être obtenus pour des teneurs en terre rare (TR = Sm) de 8 à 25 % molaires, d'alumine de 10 à 35 % et de silice de 40 à 75 %, autour de la zone centrale de formation de verres homogènes 60 SiO_2 – 20 Al_2O_3 – 20 TR_2O_3 (% molaires) (qui est la composition la plus étudiée dans la littérature)[37]. Le verre 60 SiO_2 – 20 Al_2O_3 – 20 TR_2O_3 est élaborable pour l'ensemble des terres rares[38]. Par contre, la zone de formation de verres homogènes du système ternaire diminue légèrement lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue[2].

2. Structure du verre et rôle structural de la terre rare

Les verres de composition proche de 60 SiO_2 – 20 Al_2O_3 – 20 TR_2O_3 ont le plus souvent été étudiés par RMN ^{27}Al et ^{29}Si [39,40,41,42,44-46], par spectroscopie Mössbauer[43], par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR)[44,45,46], par XANES au seuil L_{III} du cérium ou du néodyme[4,44,45] ou encore par spectroscopie Raman[47]. Il a notamment été mis en évidence le fait que les verres ternaires SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3 présentent un désordre beaucoup plus important (plus grande distribution d'unités Q^n et de coordinence différente des ions Al^{3+}) que les verres SiO_2 – Al_2O_3 – M_2O (M = alcalin) ou SiO_2 – Al_2O_3 – M'O (M' = alcalino-terreux) dû à la plus grande force de champ des ions TR^{3+} au sein du verre[39]. Malgré les différents résultats présentés dans la littérature, la structure des verres des systèmes SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3 n'est pas totalement connue.

2.1. Cas du silicium et de l'aluminium dans les verres LnSiAlO

Par RMN ^{29}Si, il apparaît que les espèces silicatées majoritairement présentes au sein du verre sont des Td SiO_4 Q^3 et Q^2, ce qui est significatif d'un réseau faiblement réticulé[41].

Les résultats de RMN ^{27}Al présentés dans la littérature ont mis en évidence le fait que dans ces verres, l'aluminium adopte **majoritairement la coordinence 4,** en tant que formateur de réseau (entités $[AlO_4]^-$) et, en plus faibles concentrations, les coordinences 5 et 6, en tant que modificateur de réseau[39,41-46]. Dans ce cas, l'excès de charge négative des entités **$[AlO_4]^-$, $[AlO_5]^{2-}$ et $[AlO_6]^{3-}$ serait compensée par les ions TR^{3+}**. Il apparaît en outre que la proportion d'ions Al^{3+} en coordinence 5 et 6 augmente quand la teneur en silice diminue, conduisant ainsi à une structure plus désordonnée[38,39,46]. Cela est également le cas lorsque la teneur en terres rares augmente[41]. Dans ce cas, la formation d'une quantité plus importante d'unités AlO_5 et AlO_6 est liée au fait que les unités AlO_4 ne sont plus présentes en quantité suffisante pour compenser l'excès de charges positives apporté par les ions lanthanides[41]. De plus, il apparaît que plus la force de champ de la terre rare augmente, plus la proportion d'unités AlO_5 et AlO_6 est importante[42].

2.2. Rôle structural de la terre rare dans les verres LnSiAlO

D'après la plupart des études réalisées sur ces verres, la terre rare joue à la fois un rôle de **compensateur de charge des entités $[AlO_4]^-$, $[AlO_5]^{2-}$ et $[AlO_6]^{3-}$ et conduit à la formation d'atomes d'oxygène non pontants** : les ions lanthanides jouent donc un rôle de **modificateur de réseau** au sein du verre[2,4,39,44-48,].

En effet, un déplacement des bandes Raman intervient vers les basses fréquences à mesure que la concentration en terres rares augmente dans le verre, significatif d'une dépolymérisation croissante du réseau vitreux[48]. Notons que dans cette étude, aucune référence n'est faite à l'apparition d'unités SiO_4 $Q^n(TR)$ (Td SiO_4 contenant un NBO lié à un ion TR^{3+}, qui pourrait également contribuer au déplacement des fréquences Raman observées). Egalement, il a été montré par RMN ^{29}Si que la concentration en tétraèdres SiO_4 Q^n contenant un nombre important de NBO augmente avec la concentration en yttrium dans le verre (le déplacement chimique évolue vers les valeurs moins négatives et l'allure du signal devient plus fine et symétrique, significatif d'une distribution plus homogène des tétraèdres SiO_4)[39].

Enfin, d'après les résultats de RMN ^{17}O, il semblerait qu'il ne se forme pas de clusters de type TR-O-TR au sein du verre[42].

D. Système SiO_2 – M_2O (et/ou M'O) – Al_2O_3 – TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino-terreux)

Dans l'ensemble des travaux réalisés sur ces systèmes verriers (avec ou sans terres rares), l'étude de la nature des ions modificateurs (alcalins ou alcalino-terreux) et la comparaison de leur comportement respectif au sein des verres (éventuelle répartition non aléatoire au sein du réseau vitreux) n'a été que peu abordée. D'après l'ensemble des résultats, il semble toutefois que, introduits séparément dans le verre, le rôle des alcalins et des alcalino-terreux soit relativement proche. Dans le cas d'un système mixte alcalin – alcalino terreux, Mysen et al.[49] (système sans terres rares) ont proposé que les entités $[AlO_4]^-$ sont préférentiellement compensées par les ions Na^+ (si leur concentration est suffisante) en présence ou non d'ions Ca^{2+}.

1. Etude du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3

Bien qu'un nombre conséquent d'études ait été réalisé sur des verres du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 (M = alcalin et M' = alcalino-terreux), leur structure est encore mal connue pour certains domaines de composition, et les résultats obtenus encore sujets à différentes interprétations.

De façon générale dans ces verres, la **structure du réseau vitreux dépend fortement du rapport molaire des concentrations $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$** (pour simplifier les explications, M_2O est ici choisi comme l'oxyde modificateur, mais ce cas est tout à fait transposable à celui d'un oxyde alcalino-terreux M'O en considérant 1 M^+ = ½ M'^{2+} en terme de charge).

- **Lorsque $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ > 1**, les verres sont dits **peralcalins** et présentent un excès de modificateurs par rapport à l'alumine. Dans ce cas, les ions **Al^{3+} sont uniquement présents dans le verre en coordinence 4**, sous forme d'entités $[AlO_4]^-$, nécessitant une compensation de charge assurée par les cations M^+. Al^{3+} joue alors le rôle de formateur de réseau. Par spectroscopie Raman[50,61], il a été montré qu'**à mesure que le rapport Al / Si augmente, un déplacement de l'enveloppe [800 – 1200] cm^{-1} est observé vers les basses fréquences avec l'émergence d'une bande vers 970 cm^{-1}** (Figure 8). Cet effet serait dû au couplage (Si, Al) au sein du verre et à la diminution de la constante de force résultant de l'affaiblissement des liaisons T – O (T = Si, Al) à mesure que Al substitue Si[50,61].

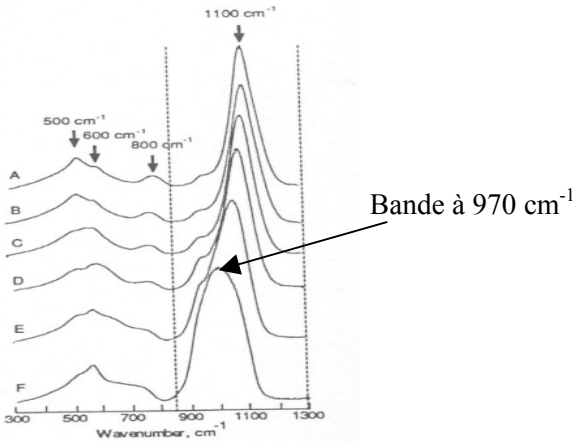


Figure 8. Spectres Raman de mélanges fondus trempés du système SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O contenant des rapports Al / Si croissants de A à F (composition A: 80 SiO_2 – 20 Na_2O, composition F : 45 SiO_2 – 22 Al_2O_3 - 33 Na_2O)[50].

Par ailleurs, l'excès d'alcalin par rapport à l'alumine forme des NBO dans le verre en coupant des liaisons Si-O. Bien que les Td AlO_4 soient préférentiellement localisés dans les zones polymérisées du verre, il n'est pas exclu que des liaisons Al-O soient coupées (voir plus loin dans le texte). A mesure que l'on diminue le rapport [M_2O] / [Al_2O_3], le nombre de NBO du réseau vitreux diminue et la polymérisation du verre augmente.

- **Lorsque [M_2O] / [Al_2O_3] = 1**, il est supposé ne plus y avoir de NBO au sein du réseau vitreux, car tous les ions modificateurs sont en compensation de charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$.
  Le verre de composition 1 SrO – 1 Al_2O_3 – 4 SiO_2 a été étudié par diffraction de neutrons et de rayons X et par modélisation de Monte Carlo inverse[51]. Bien que la concentration en oxyde de strontium ne soit pas très élevée, il semble que les atomes de Sr ne soient pas répartis de façon homogène au sein du verre. Comme les ions Sr^{2+} sont sensés dans ce verre compenser les tétraèdres $[AlO_4]^-$, la distribution des ions Al^{3+} a également été supposée inhomogène.
- **Lorsque [M_2O] / [Al_2O_3] < 1**, les verres sont dits **peralumineux** et présentent un défaut de modificateurs par rapport à l'alumine. Dans ce cas, la structure de ces verres est encore discutée. Plusieurs modèles structuraux existent, dont deux principaux, proposés par **Day et Rindome**[52] et par **Lacy**[53] en 1962 et 1963 respectivement. Les premiers[52] proposent que la **proportion excédentaire d'ions Al^{3+} par rapport aux ions M^+ s'insère dans le réseau vitreux en coordinence 6**, sous forme d'octaèdres $[AlO_6]^{3-}$ composés chacun de trois atomes d'oxygène pontants et trois non-pontants (Figure 9 (a)). L'aluminium, en coordinence 6, se comporte alors en modificateur de réseau (création de NBO). Le second modèle, proposé par Lacy[53], exclut la présence d'octaèdres $[AlO_6]^{3-}$, au sein du verre en raison de leur fort encombrement stérique. Il propose la **formation de triclusters** constitués d'un Td AlO_4 et de deux Td SiO_4 ou bien de deux Td AlO_4 et d'un Td SiO_4 (ce dernier nécessitant une compensation de charge). Ces tétraèdres seraient reliés par les sommets, avec pour chaque tricluster la présence d'un oxygène tri-coordiné (ce qui viole la règle n°3 de Zachariasen) (Figure 9 (b)). De telles entités existent dans les silicates cristallins, mais il n'existe aucune preuve de leur formation dans les verres.
  Plus récemment, bien que Brawer et White[54] soutiennent la thèse de Day et Rindome[52] en proposant qu'une partie des ions Al^{3+} se trouvent en coordinence 6 dans les verres peralumineux, un certain nombre de résultats expérimentaux ont remis en cause les précédentes hypothèses structurales avancées. Entre autres, en 1981, Smets et Lommen[55] ont mis en évidence, par spectroscopie de photoélectrons X sur une série de verres peralcalins (0,8 – x) SiO_2 – x Al_2O_3 – 0,2 Na_2O (avec x = 0 à

0,2), le fait qu'avant même le point d'équivalence R = [Na_2O] / [Al_2O_3] = 1 (i.e. à partir de R = 1,33), il n'existerait plus de NBO au sein du réseau vitreux. Toutefois, comme les changements abrupts dans les propriétés des verres interviennent pour des verres de composition [Na_2O] / [Al_2O_3] = 1 (et non 1,33), ils justifient cet écart par le fait qu'il n'existe pas toujours de relation entre la structure et les propriétés du verre. Par la suite, McKeown et al.[56,57] ont prouvé par Raman, par XANES et EXAFS au seuil K de l'aluminium sur des verres du système SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O avec 75 % mol. de SiO_2, que l'ensemble des ions Al^{3+} se trouve en coordinence 4 (pas de Al (VI)), au sein de verres peralcalins ou peralumineux. Par là même, ils confirment l'hypothèse de Lacy[53] (que tous les ions Al^{3+} sont uniquement présents en coordinence 4). Toutefois, ils restent prudents quant à l'autre hypothèse (présence de triclusters) et émettent la possibilité que l'ensemble des modifications observées pour [Na_2O] / [Al_2O_3] = 1 soit davantage dû à des modifications structurales à plus longue distance (changements de distribution de la taille des anneaux tétraédriques ou bien de la distribution des angles T – O – T (T = Al, Si)).

Ainsi, dans le cas des verres peralumineux du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 (M = alcalin et M' = alcalino-terreux), la structure est encore mal connue.

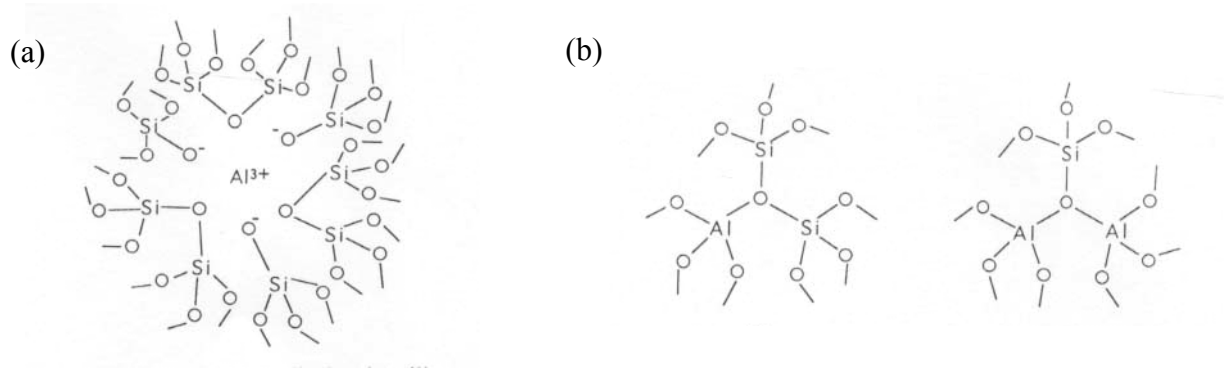


Figure 9. Structure des verres SiO_2 - Al_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) avec [M_2O] / [Al_2O_3] < 1[1], (a) selon le modèle de Day et Rindome (octaèdres $[AlO_6]^{3-}$)[52] (b) selon le modèle de Lacy (triclusters 1 AlO_4 et 2 SiO_4 ou 2 AlO_4 et 1 SiO_4)[53].

Par ailleurs, concernant la nature (BO ou NBO) des atomes d'oxygène au sein des Td AlO_4 de l'ensemble de ces verres, des études ont montré qu'il était possible qu'un, voire deux NBO soient situés dans la première sphère de coordination de l'aluminium au sein de ces tétraèdres[58,59,60,61,62,63]. La proportion de ces entités AlO_4 Q^3 ou Q^2 reste somme toute faible, car l'aluminium préfère occuper des sites polymérisés, contrairement au silicium. En effet, un tétraèdre AlO_4 Q^3 possédant un NBO est plus négativement chargé (-2) que son correspondant SiO_4 Q^3 (-1), nécessitant de ce fait plus de cations dans son entourage pour compenser sa charge[63]. De ce fait, l'entité favorisée est l'espèce totalement polymérisée AlO_4 Q^4 (charge -1). Il apparaît également que la proportion des entités dépolymérisées (AlO_4 Q^n, n < 4) diminue avec le taux en alumine dans le verre[62,63]. Il est donc moins probable d'observer de telles espèces dans les verres fortement peralcalins.

2. *Etude du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3*

a. Terre rare insérée comme dopant

Relativement peu d'études ont été réalisées, à notre connaissance, sur les systèmes SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3. Dans la plupart des cas, la terre rare y est introduite en tant que **dopant** (≤ 1 %

molaire TR_2O_3) comme sonde structurale ponctuelle et des méthodes de caractérisation telles que l'EXAFS au seuil L_{III} des lanthanides (avec TR = Er[64], La, Gd ou Yb[28]) ou l'absorption optique[65] ont été utilisées. Il a notamment été montré par cette dernière méthode que la valeur du rapport $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ avait une forte influence sur l'allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} [65] (Figure 10). Notons que son allure est assez différente de celle présentée Figure 6 pour des verres silicates alcalins contenant 1 % mol. de Nd_2O_3 car la température d'enregistrement des spectres est différente (Gatterer et al.[31,32] ont travaillé à T = 10 K, alors que Ageeva et al.[65] ont enregistré leurs spectres à $T_{ambiante}$). A température ambiante, l'ensemble des doublets de Kramers du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ du néodyme est peuplé, augmentant de ce fait le nombre de transitions vers les niveaux excités et la présence d'épaulements, caractéristique d'un environnement dépolymérisé de la terre rare, n'est quasiment plus détectable dans ce cas (voir Chapitre 6 / II). Toutefois, il est net que l'allure des spectres évolue, signifiant que l'environnement de la terre rare est fortement modifié en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre (Figure 10). En particulier, la transition hypersensible du spectre 1 (Figure 10), qui possède un aspect fortement polymérisé (quasiment aucun relief de la raie), évolue peu à peu vers une allure caractéristique d'une plus grande dépolymérisation à mesure que le caractère peralcalin du verre se renforce. Il a été proposé que lorsque le rapport $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ > 1, les spectres d'absorption sont très proches de ceux du système $SiO_2 - M_2O - Nd_2O_3$ (verres dépolymérisés) et lorsque le rapport $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ < 1 (non montré sur la Figure 10), ils sont très similaires à ceux du système $SiO_2 - Al_2O_3 - Nd_2O_3$[65].

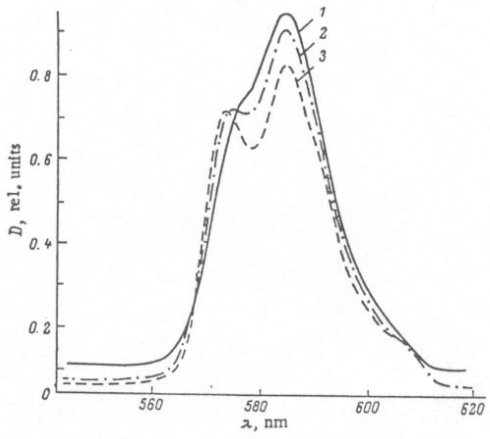


Figure 10. Allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de Nd^{3+} des spectres d'absorption des verres du système (98,75 – x) SiO_2 – 1,5 Al_2O_3 – x Na_2O – 0,25 Nd_2O_3, avec x = (1) 1,5 ; (2) 1,75 ; (3) 1,87. Le spectre (1) correspond à un verre « mixte » ($[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ = 1), les spectres (2) et (3) à des verres faiblement peralcalins. Les spectres ont été enregistrés à $T_{ambiante}$[65].

D'autre part, il apparaît que les terres rares s'insèrent au sein du réseau vitreux avec une coordinence et une distance (TR – O) d'autant plus élevées que le rayon de la terre rare est grand, ce qui est logique (encombrement stérique) et en accord avec la Figure 11 (évolution de la distance TR-O en fonction de la coordinence de l'ion TR^{3+} pour différents composés cristallisés[28]. Egalement, la régularité du site occupé par l'ion TR^{3+} augmente quand le rayon de la terre rare diminue (celle-ci a alors une plus grande force de champ et tend à imposer plus fortement son environnement en s'associant avec un plus grand nombre de NBO), à l'exception du lanthane qui semble occuper des sites plus réguliers (selon les auteurs[28], le lanthane serait centré dans une « cage » formée d'anneaux de Td SiO_4 et AlO_4 interconnectés). Par ailleurs, bien qu'il semblerait que la *première* sphère de coordination de l'erbium dans le verre 59 SiO_2 –

20 Na_2O – 20 Al_2O_3 – 1 Er_2O_3 soit assez similaire de celle de l'oxyde d'erbium cristallin Er_2O_3, aucun cluster du type Er-Er n'a été détecté[64].

Remarque : Wang et al.[66] ont développé un certain nombre de considérations cristallochimiques concernant l'environnement local des terres rares dans les verres. Ainsi, celui-ci serait influencé, selon les auteurs, principalement par les facteurs suivants :

- Le rapport des rayons ioniques entre la terre rare et l'oxygène (effet sur la coordination de la terre rare)
- Le degré de dépolymérisation du réseau et la taille des terres rares (effet sur la régularité des sites occupés par la terre rare).

Dans ce cas, Wang et al.[66] indiquent que plus le rayon de la terre rare est petit, plus sa coordinence est faible et les sites occupés réguliers.

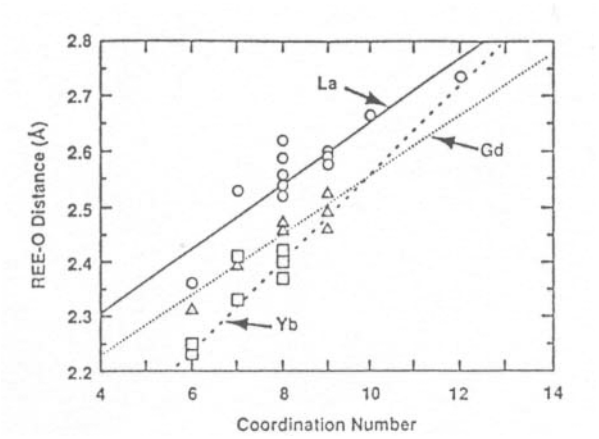


Figure 11. Evolution de la distance (TR – O) en fonction de la coordinence de la terre rare (pour La, Gd et Yb). Les données proviennent d'un grand nombre d'oxydes cristallisés contenant ces trois terres rares[28].

b. Terre rare insérée en forte quantité dans le verre

Bien que la plus grande majorité des travaux réalisés sur ce système ne contienne qu'une très faible concentration en terres rares, une étude a été menée par spectroscopie Raman et RMN ^{27}Al et ^{29}Si sur un système peralcalin riche en terres rares [0,70 SiO_2 – 0,03 Al_2O_3 – 0,15 Na_2O – 0,12 MgO]$_{100-x}$ – [Eu_2O_3]$_x$ (avec x = **0 à 8,11 % molaires Eu_2O_3**)[67]. Il apparaît que, **lorsque [Eu_2O_3] augmente, le nombre d'unités SiO_4 Q^n contenant plus de un NBO par tétraèdre augmente**, comme c'est le cas pour les systèmes SiO_2 – M_2O – Nd_2O_3 et SiO_2 – Al_2O_3 – Nd_2O_3 dans certains domaines de composition. Sans terres rares dans le verre, le spectre Raman est constitué de deux bandes principales dans la région [800 – 1250] cm^{-1}, vers 970 et 1100 cm^{-1}, respectivement attribuées par les auteurs aux entités SiO_4 Q^2(Na/Mg) et Q^3(Na/Mg) (voir Chapitre 6, Tableau 1). Lorsque la concentration en europium augmente dans le verre, un déplacement des bandes vers les basses fréquences est observé, attribué à la fois à un accroissement de la quantité d'entités Q^3(Eu) vers 1030 cm^{-1} au détriment des espèces Q^2(Na/Mg) et Q^3(Na/Mg) et également à l'augmentation de la proportion d'unités Q^1 (900 cm^{-1}) et Q^0 (850 cm^{-1}). Ainsi, il apparaît **que la terre rare joue un rôle de modificateur au sein du réseau vitreux** et que **le désordre augmente au sein du verre avec [Eu_2O_3]** (augmentation de la distribution des types d'entités SiO_4 Q^n). Ce dernier point est également souligné par Brawer et White[54], qui proposent que les cations à force de champ élevée mènent souvent à des structures fortement désordonnées.

L'effet d'une dépolymérisation du verre à mesure que [Eu_2O_3] augmente n'est pas visible par RMN ^{29}Si à cause du paramagnétisme des ions Eu^{3+}. En effet, l'interaction entre le spin électronique de

l'europium et le spin nucléaire du silicium conduit à un élargissement du signal d'autant plus important que la concentration en terres rares est importante. Néanmoins, le déplacement chimique du signal RMN observé indique la prédominance d'entités SiO_4 Q^3 au sein du verre. Egalement, par RMN ^{27}Al, les auteurs confirment le fait que tous les ions Al^{3+} sont présents en coordinence 4 dans ces verres peralcalins.

Ainsi, dans le système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3, la terre rare semble jouer un rôle de modificateur de réseau. Egalement, il apparaît que la structure du verre dépend de la valeur du ratio $[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ (< ou > 1). Dans les verres peralcalins ($[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ > 1), la terre rare semble s'insérer dans les zones dépolymérisées du verre créées par l'excès de modificateurs (M_2O, M'O) par rapport à l'alumine. Dans les verres peralumineux ($[M_2O]$ / $[Al_2O_3]$ < 1), il semble que la terre rare joue le même rôle de compensateur de charge des entités aluminate qu'au sein des verres aluminosilicates de terres rares.

II. LES TERRES RARES DANS LES VERRES BORATÉS

A. Système B_2O_3 - TR_2O_3

1. *Structure de l'acide borique vitreux*

Au sein de l'acide borique vitreux (B_2O_3), les atomes de bore sont uniquement présents en coordinence 3, rassemblés sous forme d'anneaux boroxols $[B_3O_6]^{3-}$ (pour 60 à 80 % des atomes de bore) et de triangles BO_3 (Figure 12). Tous les atomes d'oxygène sont pontants et les triangles BO_3 sont reliés par les sommets à d'autres triangles BO_3, si bien que le réseau est totalement polymérisé. Bien qu'il soit proposé que le bore se situe légèrement au-dessus du plan formé par les trois atomes d'oxygène du triangle, la quasi-planéité de ces unités rend le verre beaucoup plus fragile qu'un verre tri-dimensionnel comme la silice vitreuse, composée de tétraèdres (T_g (B_2O_3 vitreux) = 260°C, T_g (SiO_2 vitreux) = 1100°C).

Signalons que le spectre Raman de l'acide borique vitreux est principalement composé d'une bande fine et intense située à 808 cm^{-1}, associée à l'élongation symétrique des anneaux boroxols présents dans le verre.

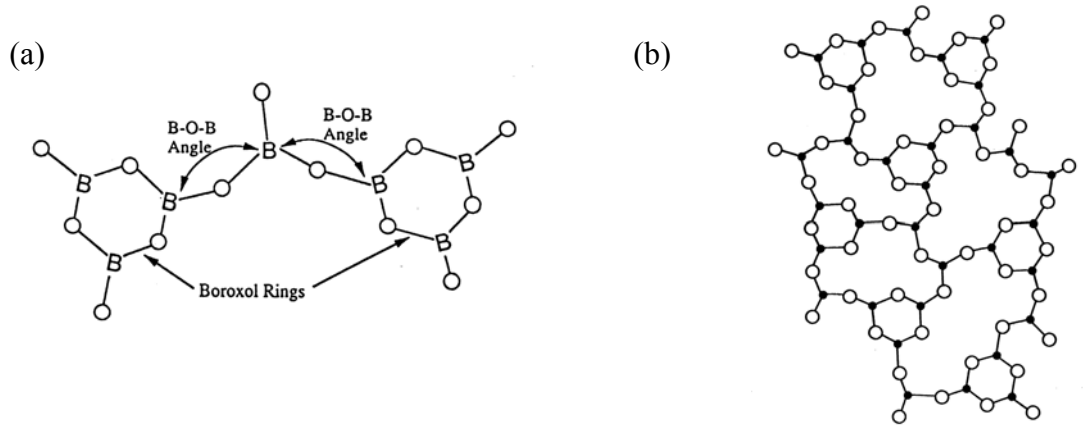


Figure 12. (a) Structure d'une unité boroxol $[B_3O_6]^{3-}$ [68], (b) Réseau aléatoire continu de l'acide borique vitreux, composé en grande majorité d'anneaux boroxols[69].

2. *Formation d'un verre homogène dans le système binaire B_2O_3 - TR_2O_3*

L'insertion de terres rares dans l'acide borique vitreux provoque d'importants phénomènes de séparation de phases dans le verre, comme c'est le cas dans la silice pure (cf. paragraphe I. A.). Une **zone d'immiscibilité stable** (c'est-à-dire au-dessus de la courbe de liquidus du système) s'étend de moins de 0,5 % mol. de TR_2O_3 à 21,5 % mol. lorsque TR = La (Figure 13) ou 34 % si TR = Sc[70]. Il apparaît donc que la largeur de cette zone augmente avec la diminution du rayon ionique de la terre rare (une explication de ce phénomène proposée dans la littérature sera donnée par la suite). Dans cette zone d'immiscibilité, la fonte est constituée de deux couches de verre, l'une claire, située au fond du creuset de fusion, riche en terre rare, l'autre, de plus faible densité, située en surface, riche en bore. Une zone restreinte de composition permet toutefois **d'élaborer des verres homogènes dans ce système binaire, située entre 25 et 28 % molaires de TR_2O_3** (avec TR = La, Nd, Sm)[71,72], correspondant à une composition de verre appelée métaborate de terre rare 3 B_2O_3 - TR_2O_3 (Figure 13). Néanmoins, il ne s'avère pas possible de synthétiser des verres binaires homogènes dans cette zone de composition avec toutes les terres rares, en particulier pour les systèmes B_2O_3 - Eu_2O_3, B_2O_3 - Gd_2O_3, B_2O_3 - Ho_2O_3 ou

encore B_2O_3 - Er_2O_3 (voir ci-après), même en effectuant la trempe des fontes à très grande vitesse (1300 K/s)[72], ce qui permet dans certains cas d'obtenir un verre homogène sans cristaux (voir Remarque).

Remarque : Les verres de composition 3 B_2O_3 - TR_2O_3 ont une très forte tendance à cristalliser sous forme de cristaux de même composition TRB_3O_6. Ceci pourrait être dû au fait que la température d'élaboration est élevée et que cette composition de verre est à fusion congruente. Lors de l'élaboration, il est nécessaire de sortir intégralement le creuset de fusion sans couler le verre ou de couler et tremper rapidement le verre entre deux plaques d'acier pour éviter la formation de cristaux[71,72].

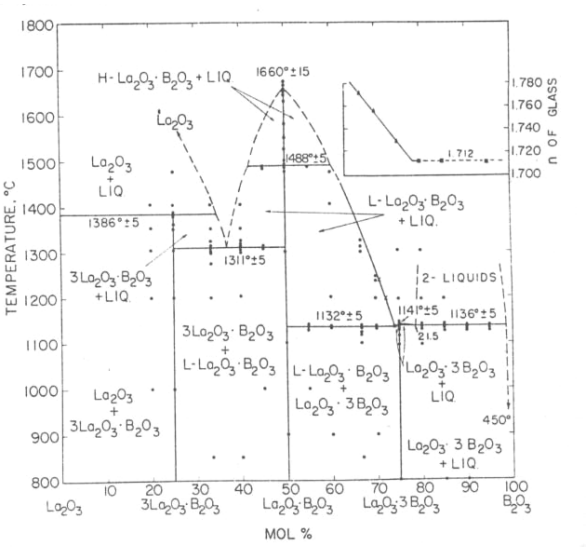


Figure 13. Diagramme de phases du système binaire B_2O_3 - La_2O_3[73]. Les composés B_2O_3 - La_2O_3 et 3 B_2O_3 - La_2O_3 ont une fusion congruente à 1660°C et 1140°C respectivement. Le composé B_2O_3 – 3 La_2O_3 a une fusion non congruente à 1390°C pour former La_2O_3 et un liquide.

3. *Structure des verres B_2O_3 - TR_2O_3*

La structure des verres binaires B_2O_3 - TR_2O_3 a principalement été étudiée par des méthodes de caractérisation vibrationnelles, comme les **spectroscopies Infra-rouge et Raman**, en utilisant le plus souvent les quatre terres rares suivantes : **lanthane, praséodyme, néodyme et samarium**[71,72,74].

D'après une étude par spectroscopie Raman, réalisée sur des verres du système B_2O_3 - La_2O_3 préparés avec moins de **0,5 – 1 % mol. de La_2O_3**, il apparaît que les spectres des verres binaires sont très semblables à celui de l'acide borique vitreux, avec une bande prépondérante à 808 cm^{-1}, caractéristique des groupes boroxols[71]. Les structures des verres B_2O_3 et ~ 99 B_2O_3 – 1 La_2O_3 semblent donc assez proches, constituées d'unités boroxols en grande majorité.

Cette bande Raman à 808 cm^{-1} n'est toutefois plus présente sur le spectre du verre binaire préparé avec environ **25 % mol. de La_2O_3** (composition métaborate 75 B_2O_3 – 25 La_2O_3 ou 3 B_2O_3 – 1 La_2O_3) ce qui signifie que la structure du réseau vitreux est dans ce cas différente du cas précédent. En outre, les fréquences des bandes présentes sur le spectre du verre sont les mêmes que celles de la phase cristalline métaborate LaB_3O_6 de même composition que le verre ou encore celles de la vitrocéramique contenant une très forte proportion de cristaux LaB_3O_6, obtenue en traitant le verre 6h à 700°C[71]. Il a donc été proposé que **le lanthane joue le même rôle structural au sein du verre et au sein de la phase cristalline de même composition, et qu'il existe une grande similitude entre la structure du verre à courte distance et celle du cristal métaborate de lanthane LaB_3O_6**.

La structure de ce dernier est composée de chaînes infinies d'unités (B_3O_6) constituées chacune d'un tétraèdre BO_4 (Td) et de deux triangles BO_3 (tr) (Figure 14). Chaque Td BO_4 est connecté par ses sommets à un tr BO_3 et au sein de chaque tr BO_3, deux atomes d'oxygène sont liés aux Td BO_4 et le troisième, non pontant, pointe vers les chaînes voisines pour former un réseau tridimensionnel. La terre rare est localisée entre les chaînes, en coordinence 10 (Figure 14). Dans le verre de composition métaborate, le même type de structure est proposé, avec les distorsions supplémentaires des matériaux non cristallins[71].

De plus, cette structure métaborate de terre rare serait **identique pour toutes les terres rares envisagées (La, Pr, Nd et Sm)**[72,74], l'augmentation du numéro atomique et donc de la force de champ (Z/a^2) de la terre rare conduisant uniquement à un déplacement des bandes Raman vers les hautes fréquences[74]. La stabilité relative de ces structures est déterminée par la distance (O – O) entre deux chaînes $(B_3O_6)_\infty$ adjacentes. Or cette distance (O – O) décroît avec l'augmentation du numéro atomique de la terre rare[72]. De ce fait, la stabilité de la structure est gérée par le recouvrement des nuages électroniques des atomes d'oxygène entre les chaînes (répulsion) et c'est pourquoi il est impossible d'obtenir des verres métaborate de terre rare stables lorsque le rayon de la terre rare introduite est trop faible (cas des terres rares plus petites que le samarium).

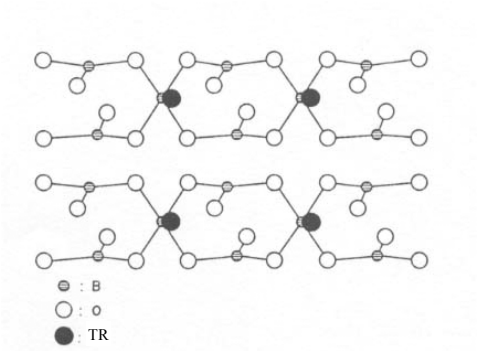


Figure 14. Structure d'un cristal métaborate de terre rare TRB_3O_6 composées de chaînes infinies d'unités (B_3O_6)[75].

Plus récemment, une nouvelle étude du verre binaire 75 B_2O_3 – 25 La_2O_3, réalisée par spectroscopie Raman[76], a montré que la structure du verre est composée, hormis la présence majoritaire de chaînes métaborates $(B_3O_6)_\infty$, d'une multitude d'autres groupes structuraux de borates (unités orthoborates, pyroborates, diborate, anneaux métaborates, voir paragraphe C, Figure 17 (b)). Toutefois, la proportion de Td BO_4 présents au sein de ce verre a été déterminée égale à 35 %, ce qui est en accord avec les 33 % prévu par le modèle structural présenté ci-dessus[71,76].

Comme pour le cas du binaire SiO_2 – TR_2O_3, l'ajout de faibles proportions de soude ou d'alumine dans le système binaire B_2O_3 – TR_2O_3 permet de réduire les zones d'immiscibilité et d'augmenter la taille du domaine vitreux.

B. Système B_2O_3 - Al_2O_3 - TR_2O_3

1. *Formation d'un verre homogène dans le système ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3*

Alors que les verres des systèmes binaires B_2O_3 – Al_2O_3 et B_2O_3 – TR_2O_3 sont difficilement élaborables, respectivement à cause du fait que l'alumine a des difficultés à s'insérer dans un réseau d'acide borique vitreux uniquement constitué d'unités BO_3 et que les verres B_2O_3 – TR_2O_3 présentent un large dôme d'immiscibilité, **le système ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3 présente un domaine vitreux**

relativement étendu (Figure 15). En effet, l'ajout d'une quantité minimum de 5 % mol. Al_2O_3 au système binaire B_2O_3 – TR_2O_3 permet de réduire la tendance à la séparation de phases et d'obtenir des verres homogènes dans un plus large domaine de composition[2,77,78,79]. Des verres homogènes sont obtenus jusqu'à introduction d'environ **25 % mol. de Al_2O_3 ou 25 % mol. de TR_2O_3, à condition d'avoir une concentration en B_2O_3 inférieure à 65 % mol.**[77-79] (Figure 15).

Notons par ailleurs que l'introduction d'alumine dans le système binaire permet l'élaboration de verres aluminoborate de terre rare avec l'ensemble des terres rares, même avec les plus petites (une explication proposée dans la littérature est donnée dans le paragraphe B. 3.).

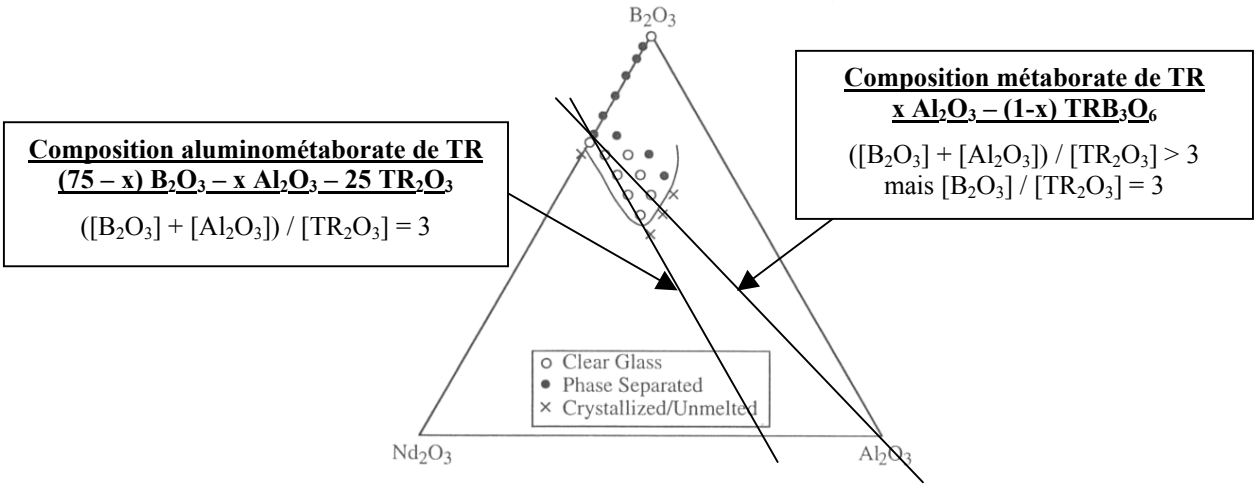


Figure 15. Domaines de vitrification dans le système ternaire B_2O_3 - Al_2O_3 - Nd_2O_3[77].

2. *Domaines de composition étudiés dans le ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3*

Au sein du système binaire B_2O_3 - TR_2O_3, le domaine vitreux est très restreint, principalement centré autour de la composition métaborate de terre rare 3 B_2O_3 - TR_2O_3 (caractérisée par le rapport des concentrations $[B_2O_3]$ / $[TR_2O_3]$ = 3), faisant l'objet des études présentées précédemment.

Dans le cadre de l'étude du système ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3, la composition alumino-métaborate de terre rare est cette fois représentée par le rapport des concentrations ($[B_2O_3]$ + $[Al_2O_3]$) / $[TR_2O_3]$ = 3. Comme cela a été mentionné précédemment, le domaine vitreux du ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3 est plus étendu que celui du système B_2O_3 - TR_2O_3 et quelques auteurs ont également étudié des séries de verres dont la composition s'éloigne de cette composition alumino-métaborate de terre rare de référence (avec dans ce cas un rapport ($[B_2O_3]$ + $[Al_2O_3]$) / $[TR_2O_3]$ > 3[76,80]) (Figure 15). En outre, selon le type de composition étudié (métaborate ou non), des différences structurales sont observées, notamment concernant le rôle de l'aluminium.

3. *Structure des verres B_2O_3 – Al_2O_3 – TR_2O_3*

Dans le cas de verres (75 – x) B_2O_3 – x Al_2O_3 – 25 TR_2O_3 de composition alumino-métaborate de terre rare (($[B_2O_3]$ + $[Al_2O_3]$) / $[TR_2O_3]$ = 3), un modèle structural a été proposé d'après des résultats de spectroscopie Infra-rouge, Raman, XPS et diffraction des rayons X[78,79]. Ce modèle est basé sur la structure de la phase cristalline TRB_3O_6 (avec dans ce cas TR = La, Y), constituée, comme dans le cas du binaire B_2O_3 - TR_2O_3, de **chaînes infinies $(B_3O_6)_\infty$ formées chacune d'un tétraèdre BO_4 (Td) pour deux triangles BO_3 (tr), et avec une substitution partielle des Td BO_4 par des Td AlO_4**.

Ce modèle a été confirmé à la fois par RMN ^{11}B et par spectroscopie Raman, avec respectivement l'augmentation du rapport BO_3 / BO_4 (Figure 16) et la diminution de l'intensité des bandes Raman caractéristiques des unités BO_4 avec l'augmentation du taux d'alumine[76].

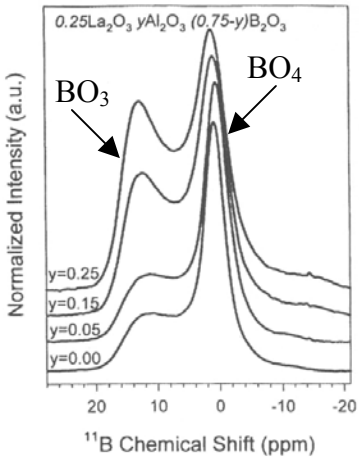


Figure 16. Spectres RMN ^{11}B d'une série de verres (75 – y) B_2O_3 – y Al_2O_3 – 25 TR_2O_3, avec y = 0, 5, 15 ou 25 [76].

Dans l'ensemble de ces verres de composition alumino-métaborate de terre rare, l'aluminium et le bore apparaissent jouer tous deux le rôle de formateur de réseau et la terre rare, le rôle de modificateur (compensateur de charge des unités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$)[76,78].

Enfin, notons qu'au sein de ces systèmes ternaires, la substitution des Td BO_4 par les Td AlO_4 a pour conséquence d'augmenter l'espace entre deux chaînes adjacentes (car le rayon ionique de Al^{3+} est supérieur à celui de B^{3+}), ce qui stabilise fortement le réseau vitreux, en particulier celui des verres ternaires contenant les terres rares de faible rayon ionique. Ainsi, contrairement au système binaire B_2O_3 - TR_2O_3, il est possible d'élaborer les verres ternaires avec l'ensemble des terres rares[78].

Concernant la structure des verres de compositions ($[B_2O_3]$ + $[Al_2O_3]$) / $[TR_2O_3]$ > 3, l'ensemble des auteurs s'accorde sur le fait qu'elle est en partie constituée de chaînes infinies $(B_3O_6)_\infty$ au sein desquelles les Td BO_4 sont substitués par des Td AlO_4, comme pour les verres aluminométaborate de terres rares[76,80]. Cependant, des différences structurales sont notées par rapport à précédemment, différemment interprétées selon les auteurs.

Sur les seuls résultats de techniques Infra-rouge et Raman, Chakraborty et al.[80] proposent que **l'excédent d'ions Al^{3+} par rapport à la composition aluminométaborate de terres rares jouent le rôle modificateur des ions TR^{3+}** en s'insérant dans l'espace inter-chaînes de la structure. Ceci aurait pour conséquence de réduire cet espace et donc de déstabiliser le réseau vitreux, ce qui expliquerait également selon eux pourquoi les verres à forte teneur en Al_2O_3 sont difficilement élaborables[80].

D'après une étude de RMN ^{27}Al sur un verre de composition 25 Al_2O_3 – 18,75 La_2O_3 – 56,25 B_2O_3 (dans lequel ($[B_2O_3]$ + $[Al_2O_3]$) / $[TR_2O_3]$ > 3 mais $[B_2O_3]$ / $[TR_2O_3]$ = 3)[76], la présence de fortes proportions d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 a été mise en évidence, confirmant le fait que l'aluminium joue dans ce cas le rôle d'un modificateur de réseau, comme proposé ci-avant[80]. En effet, il apparaît que la proportion d'ions Al^{3+} en coordinence 4, s'insérant entièrement dans les structures double chaîne de type métaborate, n'excède pas plus de ⅓ à ½ des ions Al^{3+}. En outre, aucune référence n'est faite à l'emplacement d'ions Al^{3+} dans l'espace inter-chaîne. De plus, d'après les résultats de spectroscopie Raman, l'ajout d'alumine dans le verre provoque l'apparition de nouvelles bandes Raman, attribuables à des entités aluminates[76]. Ainsi, il est proposé que les verres de composition ($[B_2O_3]$ +

[Al_2O_3]) / [TR_2O_3] > 3 soient à la fois composés de groupes structuraux de type métaborate décrits précédemment et d'un réseau aluminoborate plus complexe, constitué d'atomes B(3), B(4), Al(4), Al(5) et Al(6) dans lequel la terre rare jouerait un rôle de modificateur de réseau et stabiliserait les charges fortement négatives des entités Al(5) et Al(6)[76].

Par rapport à l'ensemble de ces résultats et en particulier par rapport à l'existence de doubles chaînes $(B_3O_6)_\infty$ de type métaborate, Spess et Shelby[77] émettent des réserves. En effet, d'après leur étude sur le système ternaire B_2O_3 – Al_2O_3 – Nd_2O_3 - qui ne comporte que très peu de données structurales - ces auteurs s'accordent également à penser que les atomes Al(4) substituent ceux de B(4) et que la terre rare joue le rôle de modificateur au sein du réseau vitreux. Cependant, ils soulignent le fait qu'il n'existe aucune preuve réelle de l'existence de ces chaînes dans le verre et que le modèle a simplement été proposé d'après la similitude de spectres Infra-rouge et Raman des verres et de la phase cristalline TRB_3O_6. Selon eux, il est plus raisonnable de s'en tenir au fait que le réseau vitreux est composé de tr BO_3, de Td BO_4, de Td AlO_4, certainement d'unités Al(5) et Al(6) et d'ions TR^{3+} occupant des sites de plus haute coordinence.

C. Système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 (avec M = alcalin et M' = alcalino-terreux)

Parmi l'ensemble des travaux répertoriés sur ces systèmes, très peu concernent l'étude de l'influence d'un ajout simultané d'alcalins et d'alcalino-terreux au sein du verre. Une étude des verres du système B_2O_3 - Na_2O - CaO par spectroscopie Raman a cependant permis de montrer que leurs spectres sont similaires à celui du verre binaire B_2O_3 - Na_2O contenant la même proportion de B_2O_3, signifiant que l'introduction simultanée de Na_2O et CaO dans le verre ne semble pas avoir d'effet sur sa structure[81].

1. Système B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) sans terres rares

1.1. Formation d'un verre homogène dans le système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O)

Les zones de formation de verres homogènes pour différents systèmes binaires sont présentées ci-dessous (Tableau 1).

Système	% mol. B_2O_3 requis
K_2O - B_2O_3	100 – 62,3
Na_2O - B_2O_3	100 – 62,0 ; 33,5 – 28,5
Li_2O - B_2O_3	100 – 57,3
BaO - B_2O_3	83,0 – 60,2
SrO - B_2O_3	75,8 – 57,0
MgO - B_2O_3	57,0 – 55,8
La_2O_3 - B_2O_3	81,0 – 71,8

Tableau 1. Zones de formation de verres homogènes dans différents systèmes binaires[82].

Notons le cas particulier du système Na_2O - B_2O_3 qui possède deux domaines vitreux distincts. Toutefois, il apparaît qu'un faible ajout d'alumine supprime cette zone d'immiscibilité.

Signalons également le fait qu'il existe un dôme d'immiscibilité sub-liquidus pour tous les systèmes binaires borates alcalins.

1.2. Structure des verres du système B_2O_3 - M_2O Anomalie du bore

Au contraire du système binaire SiO_2 - M_2O dont les propriétés et la structure ne sont régies que par la proportion de NBO présents au sein du réseau vitreux, le comportement du système B_2O_3 - M_2O est plus complexe. En effet, l'ensemble des propriétés (coefficient de dilatation thermique, T_g…) présente une évolution non linéaire (existence d'un extremum) avec l'ajout d'alcalins dans le système. Ce phénomène particulier, différent de celui des silicates alcalins, a été nommé **« l'anomalie du bore »**.

Initialement, cette anomalie a été expliquée par le fait qu'un ajout progressif d'alcalins dans le système provoque la formation de Td BO_4 à partir des tr BO_3 présents au sein de l'acide borique vitreux[83]. Les unités BO_4, négativement chargées, nécessitent une compensation de charge assurée par les ions M^+. Au-delà de 16 % mol. M_2O (valeur de l'extremum de coefficient de dilatation thermique[84]), la proportion N_4 de Td BO_4 serait maximum et la formation de NBO dans le réseau borate débuterait.

Cependant, par la suite, l'utilisation de la RMN ^{11}B a permis de quantifier les proportions de BO_3 et BO_4 formées au sein du verre et de montrer en particulier que la conversion des unités BO_3 en BO_4 continue jusque pour un taux d'alcalins d'environ 40 % mol.[85]. Ainsi, la corrélation directe entre l'anomalie du bore (présence des extrema) et N_4 (% d'unités BO_4, Figure 17(a)) est incorrecte.

De fait, cette anomalie est intimement liée à la structure du système B_2O_3 - M_2O et en particulier à la présence de nombreux groupes structuraux de types borates[69], dont la formation est fonction de la teneur en alcalins dans le verre. En effet, il a été proposé, selon le modèle de Krogh-Moe[69] et d'après des études de spectroscopie Raman[86], qu'avec un ajout progressif d'alcalins, les unités boroxols de B_2O_3 vitreux (bande Raman à 808 cm^{-1}) sont tout d'abord converties en unités tétraborate (diminution de l'intensité de la bande à 808 cm^{-1} et apparition d'une bande à 770 cm^{-1}), elles-mêmes converties ensuite en unités diborate (bande à 755 cm^{-1}) (Figure 17(b) et (c)). A partir d'environ 25 % mol. de M_2O, la formation de NBO débute dans le verre. D'autres auteurs ont proposé, sur la base d'autres études Raman, qu'il se forme non pas des unités tétraborate mais pentaborate (bande Raman à 770 cm^{-1} entre autres) qui, par ajout d'alcalins, seraient alors transformées en unités dipentaborate (bande Raman à 755 cm^{-1} entre autres) puis en unités diborate (bande Raman à 500 cm^{-1} entre autres)[81] (Figure 17 (b)).

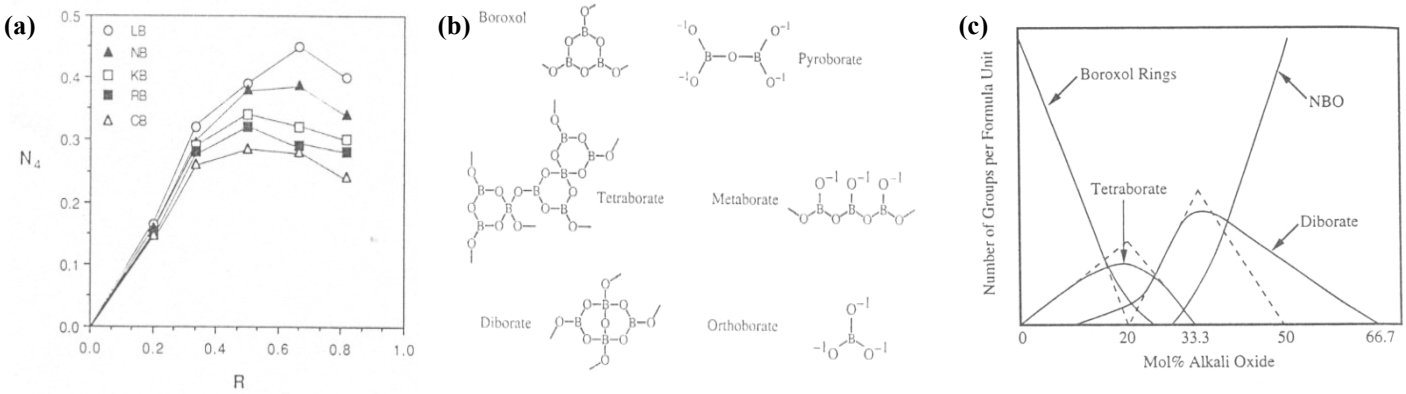


Figure 17. (a) Evolution de N_4 en fonction de R = M_2O / B_2O_3, avec LB = Li_2O - B_2O_3, NB = Na_2O - B_2O_3, KB = K_2O - B_2O_3, RB = Rb_2O - B_2O_3 et CB = Cs_2O - B_2O_3[87], (b) Intermédiaires structuraux de types borates, intervenant au sein du réseau vitreux B_2O_3 - M_2O, dont la formation et la disparition dépend du taux de M_2O introduit[88], (c) Evolutions des concentrations des différents groupes structuraux intervenant dans le verres B_2O_3 - M_2O en fonction du taux d'alcalins introduit[68].

Ces modèles, légèrement différents, permettent toutefois d'expliquer les évolutions de propriétés observées. Par exemple, avec l'ajout d'alcalins, T_g augmente jusqu'à environ 30 % mol. M_2O puis

diminue à plus forte [M_2O]. Ceci s'explique par la compétition entre l'augmentation de N_4 jusqu'à 40 % mol. M_2O, qui a pour effet d'augmenter T_g (car on passe d'un réseau bidimensionnel à un réseau tridimensionnel) et la formation de NBO dans le réseau qui débute à 25 % mol. M_2O, qui fait décroître T_g.

2. *Système B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3*

2. 1. Formation d'un verre homogène dans le système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3

Il apparaît, comme pour le cas de l'alumine, que l'ajout d'une faible quantité d'alcalin ou d'alcalino-terreux réduit la tendance à la séparation de phase du système binaire B_2O_3 - TR_2O_3 et de ce fait rend le domaine vitreux du ternaire B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 relativement étendu (Figure 18).

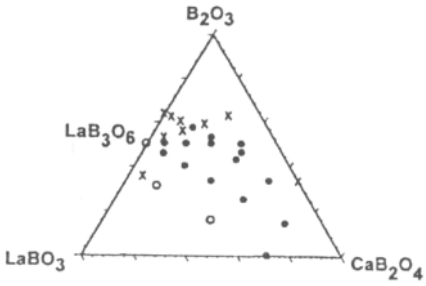


Figure 18. Domaines vitreux du système ternaire B_2O_3 – CaO - La_2O_3. Les ronds (●) représentent les compositions de verres homogènes, les ronds (○) les compositions de verres homogènes après coulée du verre entre deux plaques d'acier, et (x) les compositions menant à des verres partiellement cristallisés ou à séparation de phase[89].

2. 2. Structure des verres du système B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3

Les études réalisées sur ces systèmes ont, pour la plupart, consisté à n'introduire la terre rare qu'en très faibles proportions (~ 1 % mol. TR_2O_3), uniquement dans le but de l'utiliser comme sonde structurale ponctuelle[31,90,91]. Néanmoins, une série de verres riches en terres rares du système MO - La_2O_3 - B_2O_3, de compositions proches des verres métaborate de terres rares, a été étudiée[89].

a. Terre rare introduite comme dopant

Au sein de verres de composition variable x Na_2O – (100 – x) B_2O_3 (avec x = 7,5 à 40[31,90] ou 10 à 25[91] selon les études), 1 % mol. TR_2O_3 a été introduit, avec TR = Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} ou Ce^{3+} / Ce^{4+}. Ces verres ont respectivement été étudiés par absorption optique à température ambiante ou basse température (Nd^{3+})[31,90] ou par EXAFS au seuil L_{III} des terres rares (Sm^{3+}, Eu^{3+} ou Ce^{3+} / Ce^{4+})[91] de manière à obtenir des informations structurales sur l'environnement de la terre rare en fonction du taux d'alcalins introduit.

Par absorption optique à basse température de l'ion Nd^{3+} (voir Chapitre 6 / I) de nombreux renseignements ont été obtenus sur l'environnement local de la terre rare, en particulier sur :

- **L'effet néphélauxétique associé à la covalence de la liaison (Nd-O), d'après la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+}.**
  En effet, en augmentant la teneur en alcalins dans ces verres, la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ se déplace fortement vers les faibles énergies (ν_p (7,5 % Na_2O) ≈ 23380 cm^{-1} et ν_p (40 % Na_2O) ≈ 23230 cm^{-1}), relatant une forte augmentation de la covalence de la liaison (Nd-O) (due à la présence de NBO dans l'environnement de la terre rare pour les fortes teneurs en alcalins).
- **La variété des sites occupés par les ions Nd^{3+} dans la matrice, d'après la largeur à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$.**

Tout d'abord, celle-ci augmente avec [Na_2O] (de ~ 120 cm^{-1} pour [Na_2O] = 7,5 % mol. à ~ 175 cm^{-1} pour [Na_2O] = 25 %), signifiant que le désordre local autour des ions Nd^{3+} augmente. Ceci s'explique par le fait que le réseau bidimensionnel d'unités triangulaires BO_3 est converti progressivement avec l'ajout d'alcalins en réseau tridimensionnel contenant des Td BO_4. Par ajout supplémentaire de Na_2O, la largeur à mi-hauteur diminue (de ~ 175 cm^{-1} pour [Na_2O] = 25 % à ~ 130 cm^{-1} pour [Na_2O] = 40 % mol.), corrélée à une diminution de la variété des sites occupés par les ions Nd^{3+}. En effet, à ce stade, des NBO sont formés au sein du verre et il est proposé que ceux-ci soient préférentiellement localisés dans l'environnement de la terre rare (ceci a également été proposé dans un verre borate de soude dopé à l'europium (III)[92]). Ainsi, l'environnement autour de Nd^{3+} est plus facilement satisfait (plus grande proportion de NBO disponible) et le désordre local diminue (distribution de sites plus faible).

- **Le degré de polymérisation du réseau dans l'environnement local du néodyme, d'après l'allure de sa transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$** (l'existence d'épaulements sur les flancs de plus faible énergie est caractéristique d'une proportion significative de NBO dans la sphère de coordination de la terre rare).

  Pour la série de verres de borates alcalins, l'aspect de la transition évolue fortement avec [Na_2O]. En effet, à faible [Na_2O], la transition est totalement dépourvue d'épaulements. Peu à peu, en augmentant [Na_2O], son allure se rapproche de celle des silicates alcalins (identique pour toute [Na_2O]), notamment à partir de [Na_2O] ≥ 35% mol. (Figure 19).

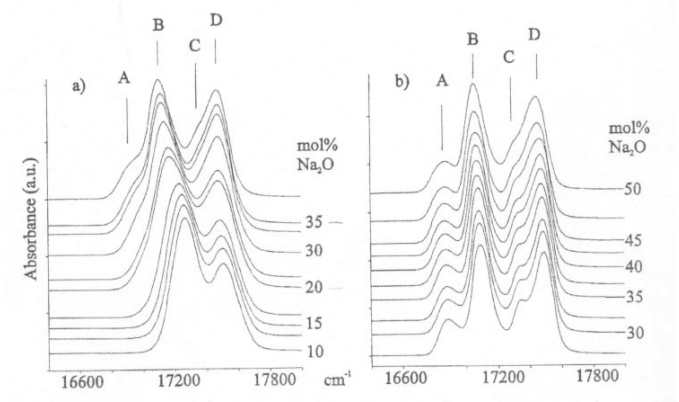


Figure 19. (a) Evolution de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de Nd^{3+} des spectres d'absorption des verres du système (100 – x) B_2O_3 – x Na_2O : 1 Nd_2O_3 (T = 10 K). (b) Pour comparaison, le même schéma est redonné pour le système silicate alcalin (100 – x) SiO_2 – x Na_2O : 1 Nd_2O_3. La présence d'épaulements (A et C sur la figure) sur les flancs de plus faible énergie de la transition est caractéristique d'un environnement dépolymérisé de la terre rare.

Ainsi, dans ces verres, le néodyme est une excellente sonde structurale ponctuelle, puisque les résultats obtenus par absorption optique relatent parfaitement l'effet d'ajouts croissants de Na_2O sur la structure du verre B_2O_3 - Na_2O (cf. paragraphe C. **1.2.**). Pour [Na_2O] < 25 % mol., l'environnement du néodyme est fortement polymérisé (tous les atomes d'oxygène sont en effet BO, Figure 17 (c)), avec un désordre local qui augmente avec [Na_2O] (création progressive de Td BO_4). A plus forte [Na_2O], l'environnement des ions Nd^{3+} devient de plus en plus dépolymérisé et le désordre local diminue (formation de NBO).

Par ailleurs, une étude réalisée sur ces systèmes ternaires boratés par EXAFS au seuil L_{III} des terres rares[91] aurait pu nous permettre de disposer d'informations sur l'existence d'une contribution de seconds voisins. Bien que le bore est un atome de trop faible numéro atomique pour être facilement détecté par EXAFS (faible facteur de rétro diffusion, voir Chapitre 6 et Annexe 5), présent en forte concentration au

sein des verres de borates alcalins, son éventuelle contribution au sein de la deuxième sphère de coordination de la terre rare aurait pu être détectée et analysée. Malheureusement, aucune référence aux seconds voisins n'est faite dans cette étude[91], sur l'intensité de la contribution ou sur la possibilité de l'exploiter (réelle contribution due à des seconds voisins ou artéfact ?). En revanche, les résultats de l'exploitation de la contribution des premiers voisins oxygène sont donnés en fonction de la teneur en alcalins dans les verres (de 10 à 25 % mol. Na_2O). Il apparaît par exemple que la coordinence (CN) des ions Sm^{3+} ou Eu^{3+} diminue lorsque [Na_2O] augmente (CN(Sm^{3+}) = 8,3 pour [Na_2O] = 10 % et CN(Sm^{3+}) = 5,4 pour [Na_2O] = 20 % mol.), en gardant cependant une distance (Sm-O) constante d'environ 2,43 Å[91]. Aucune interprétation de ces résultats n'a été proposée par les auteurs[91].

Remarque : En fonction de la nature alcaline ou alcalino-terreuse de l'ion modificateur, l'allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} varie fortement comme dans le cas des verres binaires silicatés (Figure 7). Plus la force de champ de l'ion modificateur est grande, moins les épaulements présents sur le flanc de plus faible énergie sont marqués (Figure 20)[33].

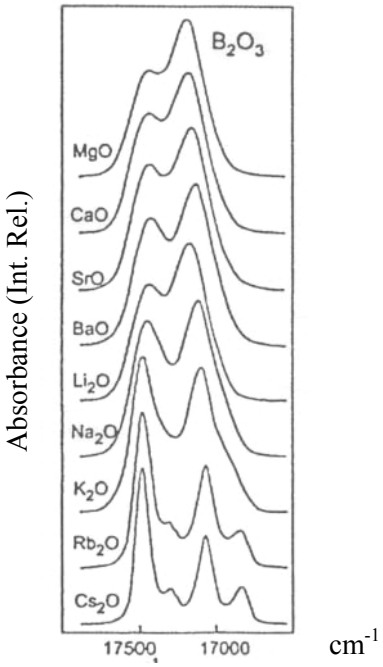


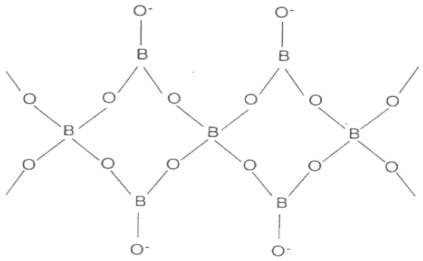
Figure 20. Allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans un verre borate alcalin ou alcalino-terreux en fonction de la nature de l'ion modificateur. Dans ces verres, [M_2O] = [M'O] = 35 % mol. [33].

b. Terre rare introduite comme élément majoritaire du verre

La structure des verres de composition (1 – x) LaB_3O_6 – x CaB_2O_4 (Figure 18) a été étudiée en fonction de la valeur de x (c'est-à-dire en fonction du rapport des concentrations [Ca] / [La]) par spectroscopie Raman et par RMN ^{11}B [89]. Les résultats montrent que le verre s'organise sous forme de groupes structuraux de type métaborate différents selon la valeur du rapport [Ca] / [La]. En effet, à faible [Ca] / [La], la structure du verre se rapproche de celle des métaborate de terre rare, constitués de doubles chaînes infinies $(B_3O_6)_\infty$, dans un rapport d'un Td BO_4 pour deux tr BO_3 (Figure 21 (a)). Plus le rapport [Ca] / [La] augmente, plus la proportion d'unités structurales de type métaborate alcalino-terreux augmente. Ces dernières sont constituées d'une simple chaîne d'unités triangulaires BO_3 avec 1 NBO et 2 BO et les NBO sont compensés par des atomes de calcium de coordinence 8, servant de liens entre les chaînes (Figure 21 (b)). Ceci a été vérifié d'une part par RMN ^{11}B, puisque le rapport BO_3 / BO_4

augmente avec [Ca] / [La], signifiant une diminution des unités tétraédriques au sein du verre, corrélable avec la prédominance d'unités métaborate alcalino-terreux à fort [Ca] / [La]. D'autre part, par spectroscopie Raman, il est possible d'observer l'émergence d'une bande à 720 cm^{-1} due aux chaînes métaborate de calcium (Figure 21 (b)).

(a)



(b)

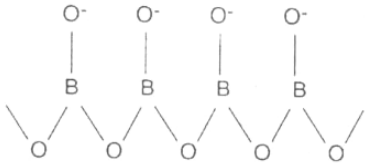


Figure 21. (a) Rappel de la structure métaborate de terre rare, (b) Structure d'un métaborate de calcium.

III. LES TERRES RARES DANS LES VERRES BOROSILICATÉS

A. Système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - TR_2O_3

La structure des verres SiO_2 – B_2O_3 – M_2O avec ou sans terres rares a été étudiée dans la plupart des cas avec Na_2O comme oxyde modificateur. Certains auteurs ont étudié l'effet alcalin mixte au sein de ce système, mais il n'en sera pas fait mention ici.

1. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O

Le système SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O possède un **large domaine d'immiscibilité sub-liquidus** (Figure 22). De ce fait, les verres renfermant moins de 20 % mol. Na_2O présentent une séparation de phases en deux domaines vitreux distincts, l'un riche en silicium, l'autre riche en sodium et en bore. En revanche, les verres contenant plus de 20 % mol. Na_2O sont homogènes.

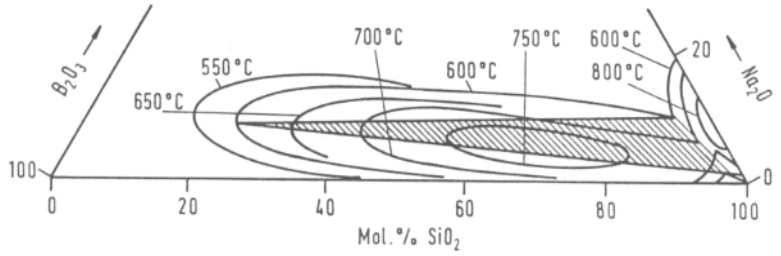


Figure 22. Zone d'immiscibilité sub-liquidus dans le système ternaire SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O[93].

La structure de ces verres a initialement été étudiée par Bray et ses collaborateurs[94,95,96], à l'origine d'un modèle structural qui porte son nom. Celui-ci n'a été mis au point que sur les seuls résultats de RMN ^{11}B obtenus sur des verres borosilicates à teneurs variables en Na_2O. Il apparaît que leur structure est régie par les deux rapports de concentrations molaires R = [Na_2O] / [B_2O_3] et K = [SiO_2] / [B_2O_3] (modèle structural proposé pour des valeurs de $K \leq 8$)[94-96] :

- **Lorsque R < 0,5**, le réseau vitreux est constitué d'une phase riche en silice et d'une autre, riche en bore et en sodium. Les ions Na^+ convertissent en partie les tr BO_3 en Td BO_4 dans le réseau borate (N_4 augmente, Figure 23), de sorte que le verre ressemble à un réseau borate alcalin dilué dans la silice pure. Dans ce domaine de composition, il y a donc deux réseaux relativement disjoints pouvant conduire à une démixtion.
- **Pour R = 0,5**, le réseau borate alcalin est principalement constitué de groupements diborate constitués de 2 tr BO_3 pour 2 Td BO_4 (Figure 17 (b)).
- **Lorsque 0,5 < R < 0,5 + K/16**, les atomes de bore commencent à s'insérer dans le réseau silicaté en formant des groupes reedmergnerite $[BSi_4O_{10}]^-$. En effet, les ions Na^+ additionnels vont progressivement détruire les unités diborate en transformant les tr BO_3 en Td BO_4. Ainsi, à partir d'une unité diborate, 4 Td BO_4 isolés sont créés. Chaque unité BO_4 peut alors s'intégrer au réseau silicaté en se liant à 4 Td SiO_4 et former le groupe $[BSi_4O_{10}]^-$. La limite K/16 se comprend donc par le fait qu'un groupe reedmergnerite est formé au détriment d'un Td BO_4 et de 16 Td SiO_4. Ce processus s'achève lorsque tous les groupements SiO_4 ont pris part aux unités reedmergnerite. Dans cette zone de compositions, N_4 augmente et la valeur de N_{4max} dépend du taux de silice à insérer dans les groupes reedmergnerite, et donc de K (Figure 23).

- **Pour R_{max} = 0,5 + K/16**, le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite et d'unités diborate. Notons que pour le verre de composition K = 8 et R = 1, le verre n'est composé que d'unités reedmergnerite $[BSi_4O_{10}]^-$.
- **Lorsque 0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4 (= R_{D1})**, les ions Na^+ forment des NBO dans les Td SiO_4 des unités reedmergnerite. Dans ce domaine de composition, N_4 est constant (Figure 23). La limite est atteinte lorsque chaque paire de groupes $[BSi_4O_{10}]^-$ (soit Na_2O – B_2O_3 – 8 SiO_2) a accepté 1,5 Na_2O supplémentaire (soit 2,5 Na_2O – B_2O_3 – 8 SiO_2) (valeur obtenue d'après les résultats des meilleurs fits effectués sur les données).
- **Pour R = 0,5 + K/4 (= R_{D1})**, le verre est constitué de groupements diborate et reedmergnerite contenant des NBO sur les Td SiO_4.
- **Lorsque 0,5 + K/4 (= R_{D1}) < R < 2 + K (= R_{D3})**, il est proposé que la fraction (K + ¼ K) / (2 + K) des Na_2O additionnels détruise les groupes reedmergnerite pour former des Td SiO_4 Q^2 et des unités pyroborate (constituées d'unités BO_3 avec 2 NBO, Figure 17 (b)), et la fraction (2 - ¼ K) / (2 + K) des Na_2O additionnels détruise les groupes diborate pour former des unités pyroborate supplémentaires. Ainsi, N_4 diminue fortement, jusqu'à zéro pour R_{D3} = 2 + K (Figure 23). A ce stade, le verre est constitué d'unités BO_3 contenant des NBO et d'unités SiO_4 Q^2 (verre très dépolymérisé).

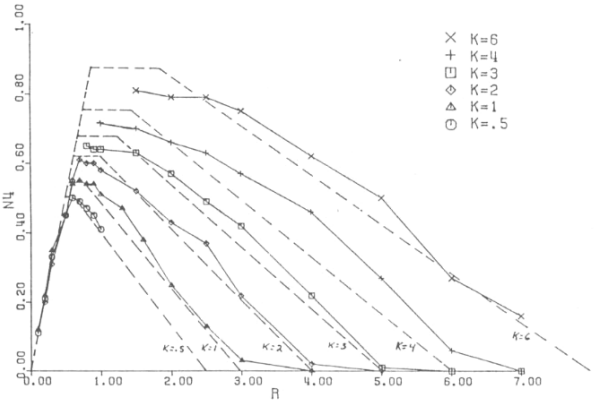


Figure 23. Evolution de N_4 (% BO_4) en fonction de R = [Na_2O] / [B_2O_3] et de K = [SiO_2] / [B_2O_3] dans un verre du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O. Les traits hachurés correspondent au modèle expliqué dans le texte : N_4 augmente jusqu'à une valeur Rmax = 0,5 + K/16, reste constant jusqu'à R_{D1} = 0,5 + K/4 puis diminue jusqu'à zéro pour R_{D3} = 2 + K[96].

Plus récemment, de nouvelles techniques de caractérisation, autres que la RMN ^{11}B[94-96], ont permis d'affiner la structure des verres du système ternaire Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 et d'apporter de légères modifications au modèle de Bray[94-96]. La spectroscopie Raman, la RMN ^{29}Si, ^{23}Na et ^{17}O[97] ou encore des mesures de RMN 3QMAS ^{11}B et ^{17}O (triple-quantum magic-angle spinning)[98] ont été utilisées. Cette dernière méthode permet d'obtenir des informations de haute résolution sur la structure des verres à courte distance et en particulier de distinguer les liaisons B_3 – O – Si, B_4 – O – Si, B_3 – O – B_3 ou encore B_3 – O – B_4 présentes au sein du verre.

De ces études, il ressort principalement le fait que :

- **Avant la frontière R = 0,5** (à partir de R > 0,33), les réseaux borates et silicates se mélangeraient partiellement en formant des **unités danburite** (1 Td BO_4 entouré de 3 Td SiO_4 et de 1 Td BO_4) et reedmergnerite (seules espèces mixtes évoquées dans le modèle de Bray) (bande Raman à 630 cm^{-1} caractéristique des unités danburite[97] et présence de deux composantes de B_4 en RMN ^{11}B 3QMAS, l'une associée aux unités reedmergnerite et l'autre aux groupes danburite, Figure 24[98]). D'autre part, **deux types de contributions B_3** existent d'après les résultats de RMN 3QMAS ^{11}B : des unités B_3

rassemblées en anneaux boroxols et des unités B_3 non localisées dans ces anneaux (Figure 24). Lorsque R augmente, la proportion d'unités B_3 en anneaux reste constante alors que l'autre diminue fortement, signifiant que les ions Na^+ convertissent préférentiellement les tr BO_3 non rassemblés en anneaux (ce sont ces unités qui s'insèreront par la suite dans le réseau silicaté), tandis que les unités BO_3 en anneaux restent stables avec l'addition d'alcalins, préférant rester en agrégats[98].

- **Avant la frontière R = 0,5 + K/16**, des NBO seraient déjà formés au sein des Td SiO_4, qui ne seraient pas liés à des atomes de bore (apparition de NBO avant ce qui est prévu par le modèle de Bray (confirmé en optique[97]).
- **Dans le domaine 0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4 (= R_{D1})**, les résultats de RMN ^{29}Si indiquent que la proportion d'unités SiO_4 Q^3 liées à un ou deux atomes de bore est négligeable. Les NBO seraient en effet formés au sein des Td SiO_4 non liés à des atomes de bore, contrairement à ce qui est proposé par le modèle de Bray. Ceci est rendu possible grâce à la présence de groupes danburite qui incorporent un plus grand nombre d'atomes de bore que les unités reedmergnerite.

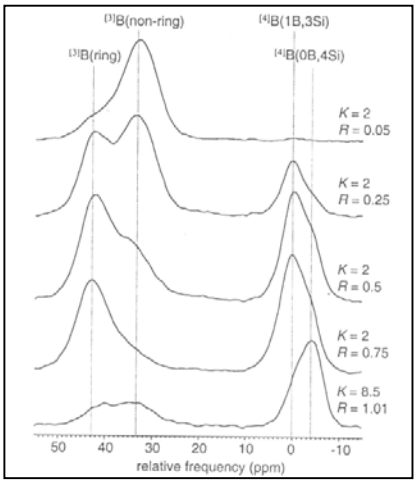


Figure 24. Projection isotrope de spectres de RMN ^{11}B 3QMAS de verres SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O contenant un rapport R = [Na_2O] / [B_2O_3] variable. La valeur du rapport K = [SiO_2] / [B_2O_3] est donnée sur la figure. Les unités $^{[3]}B$(ring) correspondent aux unités B_3 rassemblées en anneaux, $^{[3]}B$(non-ring) celles non rassemblées en anneaux, $^{[4]}B$(1B, 3Si) les unités danburite et $^{[4]}B$(0B, 4Si) les groupes reedmergnerite[98].

Ainsi, les frontières proposées dans le modèle de Bray apparaissent légèrement modifiées, prouvant qu'il ne peut être établi dans un verre de modèle structural strict.

2. *Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O - TR_2O_3*

Parmi l'ensemble des études répertoriées sur ce système, la terre rare est le plus souvent introduite en très faible concentration (~ 1 % mol. TR_2O_3, avec TR = Nd[31,32,99] ou Eu[100,101]), comme sonde structurale ponctuelle du système ternaire Na_2O - B_2O_3 - SiO_2. Des études par spectroscopie optique basse température de Nd^{3+} ou de Eu^{3+} et par spectroscopie Mössbauer ^{151}Eu ont été réalisées sur ce système.

Ces études ont en particulier permis de sonder l'environnement des ions Nd^{3+} dans des verres borosilicates alcalins contenant 20, 40 ou 60 % mol. SiO_2 par absorption optique basse température, en examinant deux transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (voir paragraphe C. 2)[31,32]. Il apparaît que les évolutions observées avec la teneur en alcalins dans le verre (position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$) reflètent parfaitement l'idée de la structure des verres selon Bray et al.[94-96]. En effet, la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, et donc la covalence de la liaison (Nd-O) des verres borosilicatés, évolue avec [Na_2O] de la même façon que les

verres borates alcalins à faible [Na_2O] (transformation $BO_3 \rightarrow BO_4$) et de la même façon que les verres silicates alcalins à forte [Na_2O] (formation de NBO dans les Td SiO_4). Egalement, le changement de comportement entre les deux types d'évolution intervient à d'autant plus faible [Na_2O] que la teneur en SiO_2 dans le verre est élevée : à [Na_2O] = 30, 25 et 16 % pour les verres contenant respectivement 20, 40 et 60 % mol. SiO_2, ce qui correspond dans chaque cas à la valeur de R ~ 0,5 + K/16[31,32] (Figure 25).

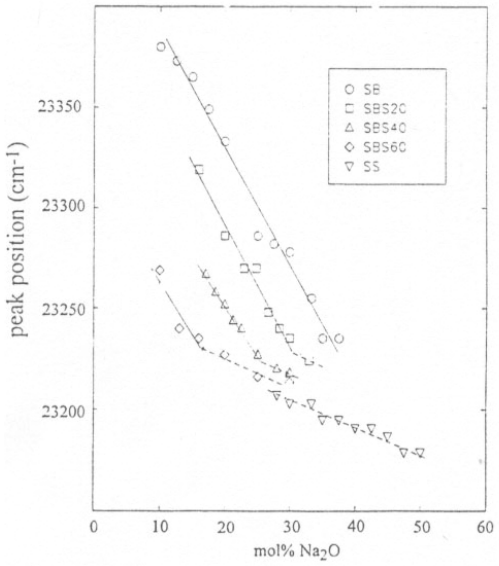


Figure 25. Evolution de la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans des verres sodo-borosilicatés contenant 20 (SBS20), 40 (SBS40) ou 60 (SBS60) % mol. SiO_2 et 1 % mol. Nd_2O_3 en fonction de [Na_2O] (T = 10 K). Celles des verres borates alcalins (SB) et silicates alcalins (SS) sont données en référence[32].

De la même façon, l'allure de la transition hypersensible de l'ion Nd^{3+}, qui dépend du pourcentage de NBO dans son environnement, évolue avec [Na_2O], d'une « allure polymérisée » de verres borates alcalins contenant une faible concentration en Na_2O (pas d'épaulements sur les flancs de plus faible énergie de la transition) à une « allure dépolymérisée » de verres silicates alcalins (présence d'épaulements sur les flancs de plus faible énergie de la transition) (Figure 19 et Figure 26). Egalement, l'apparition d'épaulements, et donc d'un début de dépolymérisation, intervient aux mêmes R ~ 0,5 + K/16 que précédemment : [Na_2O] = 30, 25 et 16 % pour les verres contenant respectivement 20, 40 et 60 % mol. SiO_2[31,32].

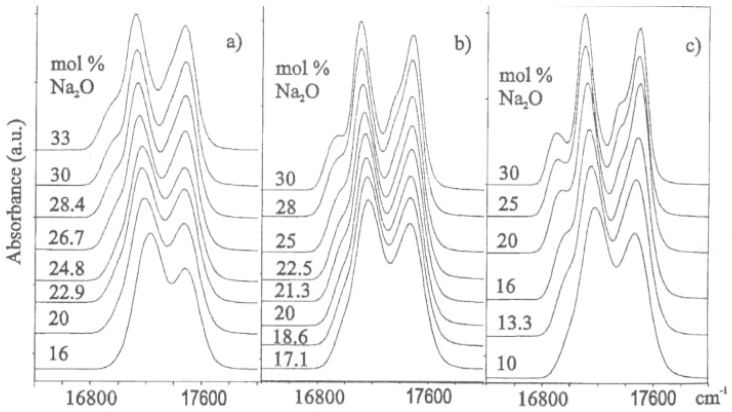


Figure 26. (a) Evolution de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans des verres sodo-borosilicatés contenant (a) 20, (b) 40 ou (c) 60 % mol. SiO_2 et 1 % mol. Nd_2O_3 en fonction de [Na_2O] (T = 10 K). La présence d'épaulements sur les flancs de plus faible énergie de la transition est caractéristique d'un environnement dépolymérisé de la terre rare.

Une déconvolution de cette transition hypersensible a été effectuée pour les verres borosilicatés de manière à extraire le pourcentage d'ions Nd^{3+} incorporés dans un environnement borate et silicate du verre[32]. Celle-ci a été réalisée en estimant que la « raie borosilicate » consiste en une somme de « raie borate » et de « raie silicate », sachant que la forme de cette dernière est indépendante de la teneur en alcalins dans le verre (Figure 6). Selon le modèle de Bray et étant donnée la très faible solubilité des terres rares dans la silice, les ions Nd^{3+} sont attendus à proximité des atomes de bore jusqu'à la frontière R ~ 0,5 + K/16, évoluant à plus fort R vers des environnements silicatés où des NBO sont créés dans les Td SiO_4. En réalité, d'après les résultats de déconvolution précédemment évoqués[32], même pour des valeurs de R < 0,5, une faible proportion d'ions Nd^{3+} est localisée dans un environnement silicate alcalin, prouvant qu'avant même cette frontière de 0,5 + K/16, des NBO sont créés dans les Td SiO_4[32], ce qui confirme les modifications émises précédemment par rapport au modèle de Bray[97,98]. Cela a également été confirmé par l'étude de verres dopés à l'europium[100].

Egalement, plus la teneur en alcalins est élevée, plus le pourcentage d'ions Nd^{3+} dans un environnement silicaté est important. Ici encore, un changement de comportement intervient vers 30, 25 et 16 % de Na_2O en fonction du taux de SiO_2 dans le verre (20, 40 et 60 % mol.). En effet, au-delà de ces valeurs, un nombre important de liaisons Si-O sont coupées et les ions Nd^{3+} sont alors localisés dans un environnement silicaté. Egalement, pour le verre contenant 60 % mol. SiO_2, le pourcentage d'ions Nd^{3+} dans un environnement silicaté diminue à partir de $[Na_2O] \approx 25$ % mol. Cette valeur correspond à la frontière 0,5 + K/4 à partir de laquelle des groupements BO_3 avec des NBO sont créés au sein du réseau vitreux, attirant ainsi les ions Nd^{3+} dans leur entourage.

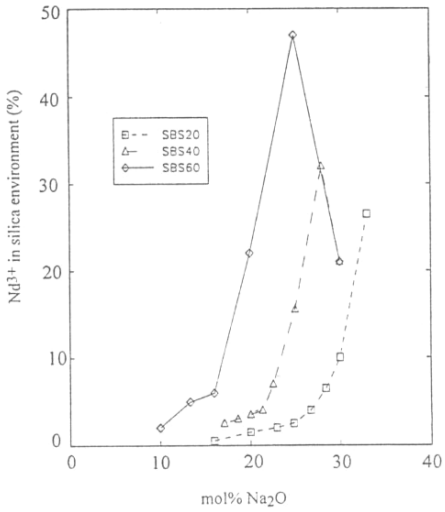


Figure 27. Proportion d'ions Nd^{3+} incorporés dans un environnement silicaté dans des verres sodo-borosilicatés contenant 20 (SBS20), 40 (SBS40) ou 60 (SBS60) % mol. SiO_2 et 1 % mol. Nd_2O_3 en fonction de $[Na_2O]$[32].

Par ailleurs, une étude RMN ^{11}B et ^{29}Si réalisée sur le **système riche en terres rares** SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Li_2O - La_2O_3, **avec $[La_2O_3]$ = 2 à 12 % mol.**[102,103] a d'une part permis de montrer que le ratio BO_3 (avec ou sans NBO) / BO_4 augmentait avec la concentration en terres rares dans le verre, justifiée selon les auteurs par le fait qu'il existe une compétition entre la formation des unités $[BO_4]^-M^+$ et $[LaO_n]^{m-}$ mM^+ dans le verre par le biais du cation modificateur M^+. D'autre part, il s'avère que le signal RMN ^{29}Si se déplace vers les valeurs plus positives de déplacement chimique lorsque la concentration en terres rares augmente dans le verre. Il est proposé que cette évolution provienne d'une dépolymérisation du réseau vitreux[102,103].

B. Système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3

1. Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3

1. 1. Structure des verres SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3

La structure des verres quaternaires **SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3** est plus complexe que celle du système ternaire SiO_2 - B_2O_3 - M_2O en raison de la présence supplémentaire d'alumine dans le verre. En effet, sa structure va fortement dépendre de son caractère peralcalin ($[M_2O] > [Al_2O_3]$) ou peralumineux ($[M_2O] < [Al_2O_3]$). Egalement, l'ajout de Al_2O_3 dans un verre borosilicaté va provoquer d'importantes modifications de l'environnement du silicium et du bore. En effet, plusieurs études de RMN ^{11}B[102,104,105,106] ou de dynamique moléculaire et WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering)[107] ont d'une part mis en évidence le fait que **l'ajout de Al_2O_3 provoque la diminution de N_4 (% d'unités BO_4) dans le verre (et l'augmentation du % d'unités BO_3), prouvant que les ions modificateurs sont attirés en priorité dans l'environnement de Al plutôt que dans celui de B** (Figure 28). Ainsi, les ions Al^{3+} forment préférentiellement des Td AlO_4 dont la charge négative est compensée par M^+, de sorte que pour les verres peralumineux au sein desquels il existe un défaut de compensateurs de charges par rapport à l'alumine ($[M_2O] < [Al_2O_3]$), la proportion d'unités BO_4 (N_4) est nulle[104]. Cet ordre de priorité entre Al et B est souvent expliqué par le fait que les atomes de bore ont la possibilité d'adopter une coordinence stable de 3 ou de 4 dans les verres au contraire des atomes d'aluminium qui nécessitent obligatoirement une compensation de charge.

D'autre part, **l'ajout de Al_2O_3 provoque la diminution du nombre de NBO au sein des Td SiO_4** et donc la repolymérisation du réseau vitreux (effet bien connu conduisant à une augmentation de T_g)[104]. En particulier pour les verres « mixtes » ($[M_2O] = [Al_2O_3]$) ou peralumineux ($[M_2O] < [Al_2O_3]$), il est proposé que la proportion de NBO dans le verre est nulle (d'après la RMN ^{29}Si) et que le déplacement chimique du signal RMN, de -91 ppm, indique la présence d'une forte proportion de liaisons Si-O-Al au sein du réseau vitreux[104].

Par ailleurs, l'allure quasiment constante des signaux de RMN ^{27}Al confirme le fait que les ions Al^{3+} sont majoritairement présents en coordinence 4 dans ces verres, quelle que soit leur composition[104-106]. Toutefois, la présence d'un épaulement sur l'ensemble des signaux, vers les déplacements chimiques plus faibles, montre qu'il n'existe pas qu'un seul type de site tétraédrique pour les ions Al^{3+}. Son origine est différemment interprétée selon les auteurs. Pour certains[104], même si la présence d'ions Al^{3+} en coordinence 6 n'est pas exclue, l'épaulement est davantage associé à la présence d'ions Al(IV) liés à des atomes de bore alors que le signal principal serait associé aux ions Al(IV) liés à des atomes de silicium. Pour d'autres[106], l'épaulement serait dû à la présence d'environ 2% d'ions Al^{3+} en coordinence 5 ou à une distribution d'environnement.

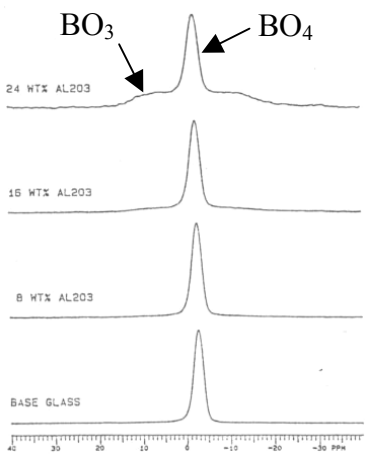


Figure 28. Spectres RMN ^{11}B de verres du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 contenant différents taux de Al_2O_3 (composition (74 – x) SiO_2 – 6 B_2O_3 – 20 Na_2O – x Al_2O_3)[106].

Afin de tenter de « calquer » le modèle de Bray[94-96], proposé pour le système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O, au système quaternaire SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 et repérer les différences structurales entre les deux systèmes, un nouveau rapport R' = $[Na_2O]_{ex}$ / $[B_2O_3]$ = ($[Na_2O]$ – $[Al_2O_3]$) / $[B_2O_3]$ a été proposé (avec K = $[SiO_2]$ / $[B_2O_3]$)[104]. $[Na_2O]_{ex}$ correspond à la quantité de Na_2O en excès par rapport à Al_2O_3, puisque ce dernier s'associe prioritairement avec le sodium par rapport au bore dans les verres alumino-borosilicatés. L'évolution de N_4 en fonction de R' a été comparée à celle en fonction de R = $[Na_2O]$ / $[B_2O_3]$ pour les verres sodoborosilicatés (Figure 29). Il apparaît que les tendances des courbes des deux systèmes sont similaires mais les maxima différents ($R_{max} \neq R'_{max}$) et la valeur de N_{4max} plus faible pour le verre quaternaire[104]. Par rapport au modèle strict de Bray, des NBO ne sont formés dans le verre SiO_2 - B_2O_3 - M_2O qu'au-delà de R = R_{max} (il a néanmoins été montré plus récemment que des NBO étaient formés au sein du verre avant la limite imposée par Bray). Les évolutions observées pour le verre SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 montrent que l'ajout d'alumine augmente la compétition entre le bore et le silicium vis - à - vis des modificateurs de réseau. De ce fait, la quantité de Na_2O en excès par rapport à l'alumine n'est pas seulement utilisée à transformer les tr BO_3 en Td BO_4 (comme cela est proposé dans le modèle de Bray) mais également à couper des liaisons Si-O et former des NBO avant R' = R'_{max}. Cependant, en comparant le rapport de la quantité d'alcalins susceptibles d'être localisés autour de Si sur la quantité de silicium totale $[Na_2O\ (Si)]$ / $[SiO_2]$ et celui de la quantité d'alcalins susceptibles d'être localisés autour de B sur la quantité de bore totale $[Na_2O\ (B)]$ / $[B_2O_3]$ (avec $[Na_2O\ (B)] = N_4*[B_2O_3]$), il est proposé que le bore attire une proportion légèrement plus importante de modificateurs dans son entourage que le silicium (avec $[Na_2O\ (Si)] = [Na_2O] - [Al_2O_3] - N_4*[B_2O_3]$).

Remarque : Au sein du système alumino-sodo-borosilicaté, Cormier et al.[107] ont également introduit une faible quantité d'oxyde de zirconium (< 2 % mol. ZrO_2). Par EXAFS au seuil K de Zr et grâce à un modèle de Monte Carlo inverse, il apparaît que la coordinence de Zr est de 6 avec une distance moyenne (Zr – O) de 2,10 Å. Son environnement ne semble pas affecté par la présence supplémentaire de calcium ou d'aluminium lorsque ces derniers sont rajoutés au verre de base SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - ZrO_2 et il apparaît également que le zirconium retient ses compensateurs de charge Na^+ dans son environnement au détriment des atomes de bore qui restent en coordinence 3 si les Td BO_4 ne peuvent être compensés[107].

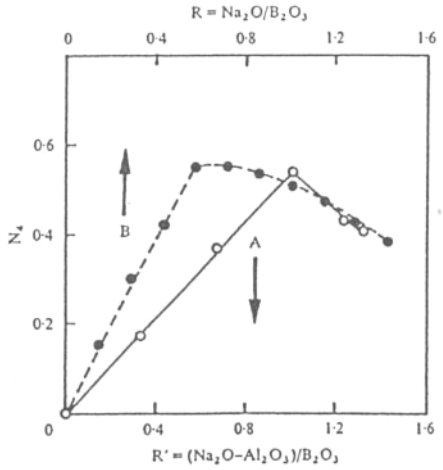


Figure 29. Evolution de N_4 en fonction de R'= ([Na_2O] – [Al_2O_3]) / [B_2O_3] pour des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 (courbe A). Pour comparaison, la courbe correspondant à l'évolution de N_4 en fonction de R= [Na_2O] / [B_2O_3] pour des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O est présentée (courbe B)[104].

1. 2. Etude des comportements respectifs des oxydes alcalin M_2O et alcalino-terreux M'O au sein du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O et/ou M'O - Al_2O_3

Plusieurs auteurs ont étudié la structure de verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 en introduisant deux types d'oxydes modificateurs de réseau, un oxyde d'alcalin M_2O et un oxyde d'alcalino-terreux M'O[105-108]. Dans la plupart des cas, M_2O = Na_2O et M'O = CaO.

Dans le cas où ils sont **introduits séparément dans le verre**, il apparaît que pour une même composition, la fraction d'atomes de bore en coordinence 3 (BO_3) est bien plus forte lorsque M' = Ca que lorsque M = Na (Figure 30)[105]. Toutefois, notons que la nature alcaline ou alcalino-terreuse du modificateur n'engendre aucune modification des spectres RMN ^{27}Al [105].

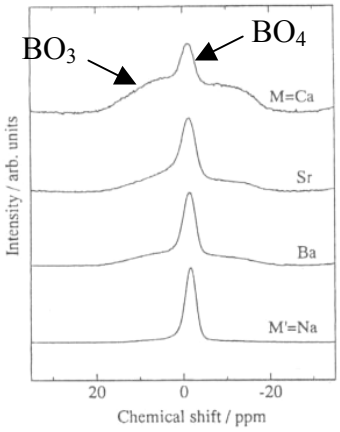


Figure 30. Spectres RMN ^{11}B d'un verre 0,188 M_2O (M'O) – 0,673 SiO_2 – 0,077 Al_2O_3 – 0,062 B_2O_3, avec M = Na et M' = Ca, Sr ou Ba[105].

Lorsque M_2O et M'O sont **introduits simultanément dans la composition du verre**, peu d'informations existent dans la littérature sur une éventuelle préférence de compensation de charge des Td AlO_4 et BO_4 par les ions M^+ ou M'^{2+}. Il a toutefois été proposé que Ca^{2+} compense préférentiellement 2 $[AlO_4]^-$ et Na^+ 1 $[BO_4]^-$ [107,108]. En effet, par comparaison de deux verres, l'un ne contenant que Na_2O (Verre 1) et l'autre Na_2O et CaO (Verre 2, teneur en Na_2O quasiment identique au Verre 1), il a été montré par dynamique moléculaire et par modélisation de Monte Carlo inverse que l'ajout de CaO n'a

quasiment aucun effet sur le nombre d'atomes de Na localisés autour de Al et de B, bien que le rapport Al(Ca) / Al(Na) soit environ le double du rapport B(Ca) / B(Na) (dans un rayon de 4,2 Å, Tableau 2)[108]. De ces résultats, il est proposé que les atomes de Ca sont préférentiellement localisés autour des atomes d'aluminium que des atomes de bore[108]. Egalement, le nombre de liaisons Al-O-Al et Al-O-B a été calculé. Il apparaît que le nombre de liaisons Al-O-Al est plus élevé dans le Verre 2 (contenant Na_2O + CaO) que dans le Verre 1 (contenant Na_2O), signifiant que leur formation est facilitée par la présence de CaO dans le verre[108].

	Al(Na)	Al(Ca)	B(Na)	B(Ca)
Verre 1 (Na_2O)	1,94	-	2,43	-
Verre 2 (Na_2O + CaO)	1,9	0,57	2,46	0,41

Tableau 2. Nombre d'atomes de Na et Ca localisés autour de Al et de B dans un rayon de 4,2 Å dans un verre SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 (Verre 1) et dans un verre SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - Al_2O_3 (Verre 2)[108].

Par ailleurs, dans un système sans Al_2O_3 (SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO)[106], il a été montré par RMN ^{11}B qu'un atome de Ca^{2+} n'agit pas comme deux atomes de Na^+ et que les entités $[BO_4]^-$ sont préférentiellement compensées par les ions Na^+, sans participation apparente des ions Ca^{2+}.

2. *Système SiO_2 - B_2O_3 – M_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3*

Li et ses collaborateurs ont étudié la limite de solubilité des terres rares (avec TR = La, Gd ou Nd) au sein de verres alumino-sodo-borosilicatés autour d'une composition molaire de base : 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – x Na_2O – (25 – x) Al_2O_3 (avec x = 0 à 25 %). En particulier, ils ont cherché à augmenter cette solubilité en faisant varier la composition des verres (variation de la quantité de bore, de silicium, de soude ou encore variation du caractère peralcalin / peralumineux du verre[109,110,111], voir Chapitre 2). L'élaboration d'un grand nombre de verres et l'emploi de nombreuses méthodes de caractérisation (MET/EDS[112], spectroscopie Raman[113], absorption optique (Méthode de Judd-Ofelt)[114], fluorescence optique et déclins de fluorescence[115] et EXELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure)[116]) leur ont permis de proposer un modèle structural pour ces verres et en particulier un modèle d'incorporation de la terre rare. Ils ont notamment mis en évidence le fait que la nature peralcaline ($[Na_2O]$ / ($[Na_2O]$ + $[Al_2O_3]$) > 50 %) ou peralumineuse ($[Na_2O]$ / ($[Na_2O]$ + $[Al_2O_3]$) < 50 %) du verre avait une forte influence sur sa structure.

2. 1. Modèle structural des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3 proposé par Li et al.

D'après l'ensemble des méthodes de caractérisation mises en œuvre dans cette étude[109-116], différents types de composition ont été distingués en fonction de la nature peralcaline ou peralumineuse du verre et en se basant sur les domaines de composition proposés par le modèle de Bray, un modèle structural a été proposé :

- **Les verres peralcalins sans terres rares possédant un rapport R' = $[Na_2O]_{ex}$ / $[B_2O_3]$ = ($[Na_2O]$ – $[Al_2O_3]$) / $[B_2O_3]$ < 0,5** sont hétérogènes à l'échelle nanométrique (taille des hétérogénéités < 5 nm de diamètre). Comme pour les verres sodo-borosilicatés, les verres SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 sont composés de zones borates alcalines et de zones silicatées au sein desquelles les atomes d'aluminium sont en substitution des atomes de silicium. **En introduisant une terre rare** dans le système, la taille des hétérogénéités augmente. Au-delà de la limite de solubilité de la terre rare, apparaît une séparation

de phases macroscopique au sein du verre, observée par MET sous la forme de billes sombres enrichies en bore et en terre rare sur un fond continu plus clair enrichi en silicium. Dans ces verres, la terre rare est préférentiellement incorporée dans les zones borates alcalines du verre, au sein desquelles une compétition s'instaure entre les ions Na^+ et TR^{3+}, en faveur de ces derniers qui possèdent une plus grande force de champ. La terre rare adopterait alors avec le bore une structure de type métaborate de terre rare 1 BO_4 : 1 TR : 2 BO_3 (voir paragraphe II / A). Lorsque cette structure double chaîne devient trop volumineuse, elle se sépare du mélange (séparation de phases macroscopique). Les ions Na^+, une fois exclus des zones borates, sont localisés au sein des zones silicatées où ils forment des NBO dans les Td SiO_4 (et compensent localement la charge des Td AlO_4).

- **Les verres peralcalins sans terres rares possédant un rapport R' = $[Na_2O]_{ex}$ / $[B_2O_3]$ = ($[Na_2O]$ – $[Al_2O_3]$) / $[B_2O_3]$ > 0,5** sont homogènes. Toutefois, **lorsqu'une terre rare est ajoutée**, il est proposé que celle-ci rende le système hétérogène, alors composé de zones borates et de zones silicates. La structure métaborate est formée avec l'ensemble des atomes de bore disponibles dans le verre et l'excédent de terres rares par rapport au bore ($[TR_2O_3]$ – 1/3 $[B_2O_3]$) s'insère dans les zones silicatées. Avec l'augmentation de $[TR_2O_3]$, des clusters TR – O – TR se forment (au delà de 30 % massiques) dans les zones silicatées suivie de la cristallisation d'apatite $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ au-delà de la limite de solubilité de la terre rare dans le système (Figure 31 (a)).

- **Les verres peralumineux sans terres rares** possèdent un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine. Il n'existe donc aucun ion Na^+ disponible pour aider les réseaux borates et silicates à se mélanger et le verre est de ce fait démixé (taille des hétérogénéités < 5 nm de diamètre). De plus, la cristallisation de mullite $(Al_4SiO_8)_{1,2}$ intervient. **Pour le verre « mixte » ($[Na_2O]$ / ($[Na_2O]$ + $[Al_2O_3]$) = 50 %), l'ajout de terres rares** augmente la taille des domaines hétérogènes et une séparation de phases macroscopique entre une phase discontinue riche en B et TR et une phase continue silicatée intervient au-delà de la limite de solubilité de la terre rare (taille des hétérogénéités de 40 à 150 nm de diamètre) (Figure 31). Ces verres peuvent être assimilés au système B_2O_3 - SiO_2 au sein duquel la terre rare est attendue dans les zones boratées (car faible solubilité des terres rares au sein de la silice), avec les ions Al^{3+} sous forme de Td $[AlO_4]^-$ Na^+ dans le réseau silicaté. **Pour les verres peralumineux, l'ajout de terres rares** provoquerait également la formation d'une structure métaborate de terre rare, survenant simultanément avec la disparition des cristaux de mullite. En effet, il est proposé que pour ces verres, au sein desquels tous les ions Al^{3+} en coordinence 4 ne sont pas compensés par Na^+, une partie des atomes de B(IV) de la structure métaborate soit substituée par des atomes Al(IV) (de ce fait, la cristallisation de mullite disparaît). Il semble en effet qu'au maximum, la moitié des atomes de B(IV) de la structure métaborate puissent être substitués par Al(IV) lorsque des terres rares sont introduites. L'incorporation d'aluminium dans la structure métaborate stabiliserait les doubles chaînes (distance (O-O) entre deux chaînes adjacentes plus grande car le rayon de Al^{3+} est plus élevé que celui de B^{3+}) et leur tendance à se séparer du mélange serait de ce fait nettement amoindrie (Figure 31). Egalement, la limite de solubilité de la terre rare est nettement plus élevée dans les verres peralumineux, car la terre rare joue le rôle de compensateur de charge des unités $[AlO_4]^-$ au sein de la structure métaborate. Ainsi, d'après des calculs de composition, il apparaît que des verres de composition ($[AlO_{1,5}]$ – $[NaO_{0,5}]$ – 0,2 $[BO_{1,5}]$) / (1,20 $[BO_{1,5}]$) < 0,4 sont hétérogènes avec des zones aluminoborates de terres rares et silicates. En revanche, ceux de composition ($[AlO_{1,5}]$ – $[NaO_{0,5}]$ – 0,2 $[BO_{1,5}]$) / (1,20 $[BO_{1,5}]$) > 0,4 apparaissent homogènes (cas où la quantité de Al_2O_3 est plus

importante) avec les atomes d'aluminium uniformément répartis au sein du verre : pour les fortes concentrations en Al_2O_3, une partie des ions Al^{3+} substitue la moitié des atomes B_4 de la structure métaborate et l'excédent des ions Al^{3+} adopte une coordinence 4, 5 ou 6 dans le reste du verre. Au-delà de la limite de solubilité de la terre rare dans le verre intervient la cristallisation de la phase apatite.

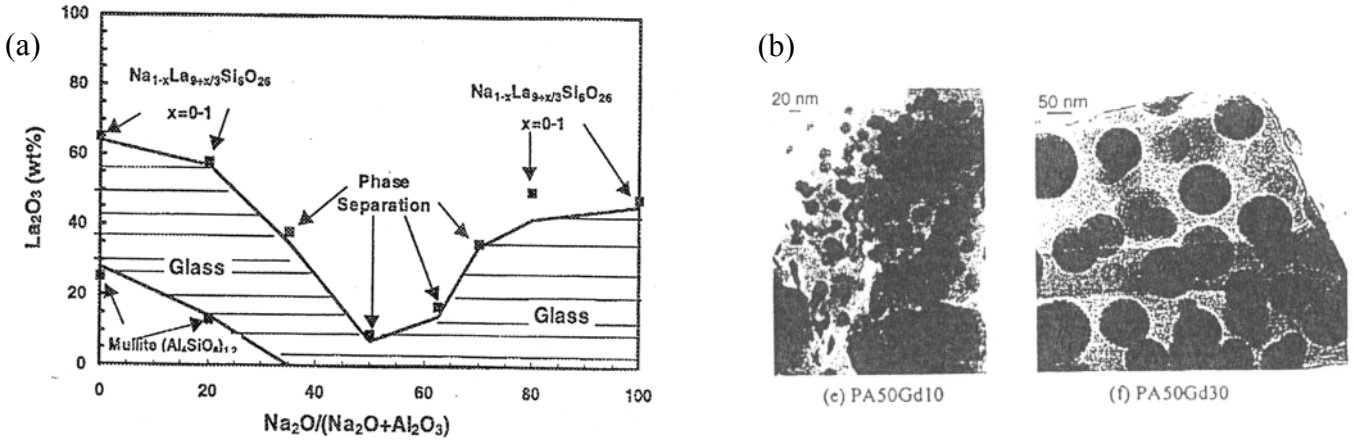


Figure 31. (a) Evolution de la limite de solubilité de La_2O_3 en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre de base 60 SiO_2 – 15 B_2O_3 – x Na_2O – (25 – x) Al_2O_3 (avec x = 0 à 25 %)[111]. (b) Clichés MET de verres « mixtes » ([Na_2O] / ([Na_2O] + [Al_2O_3]) = 50 %) contenant 10 (PA50Gd10) et 30 % massiques (PA50Gd30) de Gd_2O_3[112].

Ainsi dans l'ensemble de ces verres sans terres rares, une séparation de phases serait présente à l'échelle nanométrique (zones borates alcalines et silicates) et l'ajout de terres rares augmenterait la taille des hétérogénéités (zones borates de terres rares de structure métaborate et zones silicates, hormis pour les verres peralumineux de composition ([$AlO_{1,5}$] – [$NaO_{0,5}$] – 0,2 [$BO_{1,5}$]) / (1,20 [$BO_{1,5}$]) > 0,4). Toutefois, l'agglomération des domaines riches en bore et en terre rare (structure métaborate) n'intervient pas pour tous les verres aux mêmes concentrations en terres rares mais dépend fortement de la composition et de $[Na_2O]_{ex}$ ou $[Al_2O_3]_{ex}$ selon les verres (Figure 31).

2. 2. Résultats de l'étude structurale de Li et al. sur des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3

Différentes méthodes de caractérisation ont été mises en œuvre, qui corroborent le modèle structural précédemment proposé.

a. Spectroscopie Raman[113]

Des études de spectroscopie Raman ont été menées sur des **verres peralcalins** contenant des pourcentages croissants de terres rares et de composition molaire variable 57-49 SiO_2 – 19-16,5 B_2O_3 – 5-4 Al_2O_3 – 19-16,5 Na_2O – 0-13,5 Gd_2O_3 (soit 0 à 47 % massiques Gd_2O_3).

Dans la région [800 – 1250] cm^{-1}, **le spectre Raman du verre sans terres rares** est composé de trois bandes à 1148, 1076 et 990 cm^{-1} respectivement attribuées aux unités SiO_4 Q^4, SiO_4 Q^3 et SiO_4 Q^2 + BO_4 (Figure 32). De plus, la bande vers 1400 cm^{-1} caractéristique des unités BO_3 étant absente du spectre, il est proposé que le verre ne soit composé que de Td BO_4.

Lorsque des terres rares sont introduites dans le verre, un déplacement de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est observé vers les plus faibles fréquences (Figure 32). Cette évolution est due au fait que la bande à 1148 cm^{-1} disparaît rapidement (pour 20 % massiques Gd_2O_3, elle n'est plus présente), la bande à

1076 cm^{-1} se déplace vers 1015 cm^{-1} à mesure que [Gd_2O_3] augmente et une bande apparaît à 950 cm^{-1} à forte concentration en Gd_2O_3. Ces évolutions sont respectivement attribuables à la disparition d'entités SiO_4 Q^4 et à l'apparition d'entités SiO_4 Q^3(Gd) et SiO_4 Q^2(Gd) avec l'augmentation de la concentration en terre rare dans le verre et traduisent une dépolymérisation du réseau vitreux (formation de NBO dans les Td SiO_4 par les ions Na^+ après leur départ des zones boratées). Cette dépolymérisation est confirmée par la diminution de l'intensité de la bande vers 450 cm^{-1} associée aux vibrations des atomes d'oxygène pontants du type Si-O-Si et B-O-B. Par ailleurs, une bande apparaît vers 1420 cm^{-1} avec la teneur en terre rare, caractéristique des unités BO_3, qui se formeraient suite au départ des ions Na^+ des zones boratées vers les zones silicatées du verre. Les auteurs associent cette bande à celle intervenant vers 710 cm^{-1} (pour les verres contenant de 5 à 20 % massiques Gd_2O_3), qui serait caractéristique des structures métaborate, pour confirmer l'idée que la terre rare s'insère dans les zones borates en formant des structures du type métaborate de terre rare. A partir de 30 % massiques de Gd_2O_3, une bande apparaît vers 310 cm^{-1}, signifiant la présence de clusters TR – O – TR dans le verre et pour le verre contenant 47 % massiques Gd_2O_3, la bande à 906 cm^{-1} est attribuée par les auteurs à la cristallisation de la phase apatite dans le verre.

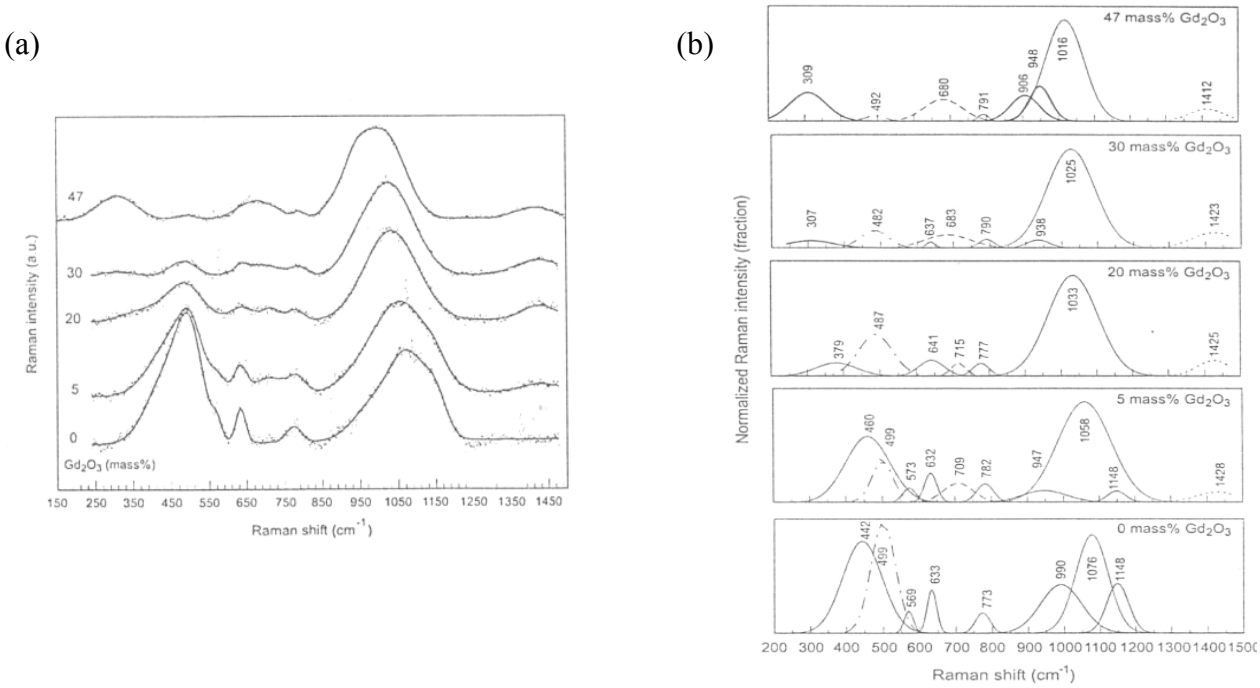


Figure 32. (a) Spectres Raman de verres 57-49 SiO_2 – 19-16,5 B_2O_3 – 5-4 Al_2O_3 – 19-16,5 Na_2O – 0-13,5 Gd_2O_3[113]. (b) Déconvolution des spectres Raman présentés en (a).

b. Fluorescence optique et déclins de fluorescence[115]

Egalement réalisés sur les mêmes compositions de verres, les spectres d'émission du gadolinium présentent une bande prépondérante vers 312 nm, dont l'intensité augmente pour les verres contenant jusqu'à 20 % massiques Gd_2O_3 puis chute rapidement. Cette évolution pourrait être provoquée soit par un changement de symétrie de champ cristallin au niveau des seconds voisins de la terre rare à partir de 20 % massiques Gd_2O_3 soit par une forte diminution de la distance entre deux ions de Gd^{3+} adjacents.

D'après les courbes de déclin de fluorescence, qui peuvent être simulées à l'aide d'une seule fonction exponentielle pour les verres contenant jusqu'à 20 % mass. Gd_2O_3 et qui nécessitent d'être simulées avec

deux fonctions au-delà (en résulte deux constantes de déclin), il est proposé que deux environnements existent pour la terre rare à partir de 20 % mass. Gd_2O_3, conformément au modèle structural proposé précédemment (un environnement borate et un silicate).

Enfin, dans l'hypothèse où les ions gadolinium sont aléatoirement répartis au sein du verre (verres de composition 57-49 SiO_2 – 19-16,5 B_2O_3 – 5-4 Al_2O_3 – 19-16,5 Na_2O – 0-13,5 Gd_2O_3 (soit 0 à 47 % massiques Gd_2O_3), la distance (Gd-Gd) devrait être égale à 6,5 Å (selon la formule $d = 2\,[3V/4\pi N]^{1/3}$ où V est le volume molaire du verre et N le nombre d'ions TR^{3+} [25]). Ceci n'est valable que pour $[Gd_2O_3] < 20$ % massiques. Au-delà, même si les ions gadolinium sont aléatoirement répartis, d(Gd-Gd) < 5-6 Å. Ainsi, au-delà de cette concentration limite, il est à la fois proposé que la distance (Gd-Gd) se raccourcisse dû au fait que les atomes de Gd sont localisés dans un environnement silicate (et plus seulement boraté) et également que des clusters (Gd-O-Gd) se forment au sein du verre (avant la cristallisation de la phase apatite dans le verre).

c. Absorption optique – Méthode de Judd-Ofelt[114]

L'environnement local du néodyme a été étudié dans des verres fortement peralumineux contenant des teneurs croissantes en terres rares de composition molaire variable 51-36 SiO_2 – 18-12 B_2O_3 – 22-16 Al_2O_3 – 1,7-1,2 SrO – 7-35 Nd_2O_3 (ne contenant pas de Na_2O et seulement 2 % mol. SrO) par la méthode de Judd-Ofelt[114] à partir des spectres d'absorption de l'ion Nd^{3+} enregistrés à température ambiante. De cette étude ont été extraits les paramètres Ω_2 et Ω_6, respectivement associés à la symétrie de champ cristallin et au degré de covalence de la liaison Nd-O.

L'évolution de ces deux paramètres en fonction de $[Nd_2O_3]$ est similaire, avec l'intervention de deux changements de pente différents, l'un vers 12 % mol. Nd_2O_3 et l'autre vers 20 %. Avant le premier point de transition, Ω_2 et Ω_6 sont indépendants de $[Nd_2O_3]$ (courbe horizontale). Entre le premier et le second, Ω_2 et Ω_6 augmentent avec $[Nd_2O_3]$ et au-delà de 20 % mol. Nd_2O_3, les deux courbes décroissent avec $[Nd_2O_3]$.

En outre, il s'avère que les deux points de transition (12 et 20 % mol. Nd_2O_3) équivalent respectivement aux compositions 1 Nd : 3 (B + Al) et 1 Nd : 3 (B + Al + Si). Ainsi, il est proposé qu'avant 12 % mol. Nd_2O_3, les ions Nd^{3+} s'insèrent dans le réseau alumino-borate en formant la structure métaborate (substitution des B_4 par des Al_4). Dans cette zone de composition, la covalence de la liaison Nd-O et la symétrie de champ cristallin sont constantes car l'environnement du néodyme n'évolue pas. Lorsque le rapport 1 Nd : 3 (B + Al) est atteint, l'excédent d'ions Nd^{3+} est localisé dans un environnement silicaté et des entités SiO_4 Q^3(Nd) sont formées à mesure que $[Nd_2O_3]$ augmente. Enfin, au-delà du rapport 1 Nd : 3 (B + Al + Si), il est proposé que le verre contienne également des Td SiO_4 Q^2(Nd). Toutefois, aucune interprétation ou discussion de l'évolution des paramètres Ω_2 et Ω_6 n'est alors donnée.

Les résultats des méthodes de caractérisation présentés précédemment sont globalement en accord avec le schéma structural proposé par Li et ses collaborateurs pour des verres du système SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – SrO – TR_2O_3. Toutefois, beaucoup de données structurales manquent et un grand nombre d'hypothèses proposées par les auteurs nécessitent d'être confirmées. Notamment, un outil de caractérisation majeur est manquant : la RMN ^{11}B, ^{27}Al et ^{29}Si. Grâce à cette technique, les évolutions du rapport BO_3 / BO_4, des coordinences de l'aluminium et des données sur la nature des Td SiO_4 Q^n pourraient être obtenues en fonction de la concentration en terres rares dans le verre. Egalement, la spectroscopie EXAFS au seuil L_{III} des terres rares serait intéressante pour suivre l'évolution de

l'environnement de la terre rare avec sa concentration. Enfin, la comparaison des verres étudiés avec des verres « étalons », de composition plus simple (métaborate de terre rare notamment), pourrait appuyer le modèle structural proposé.

2. 3. Comportement du zirconium dans ces verres

Quelques études ont également été réalisées par les mêmes auteurs sur la limite de solubilité de HfO_2 dans des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3[117,118,119]. Comme les éléments Hf et Zr appartiennent à la même colonne de la classification périodique et possèdent des rayons ioniques très voisins, il est fortement probable que la limite de solubilité de ZrO_2 dans ces verres soit proche de celle de HfO_2 et que les résultats obtenus pour HfO_2 soient transposables à ZrO_2.

D'après ces travaux, il apparaît qu'au-delà de la limite de solubilité de Hf dans ces verres, **HfO_2 cristallise** (différent du cas des terres rares trivalentes qui cristallisent sous forme d'apatite $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ au sein des mêmes verres)[117].

Egalement, selon la nature peralcaline ou peralumineuse du verre, le mécanisme de solubilisation de Hf est différent[119]. En effet, au sein de verres peralcalins, la solubilité du hafnium apparaît assez élevée car des groupes structuraux du type Na_4HfO_4, $Na_6Hf_2O_7$ ou encore Na_2HfO_3 se formeraient au sein du verre, le plus souvent associés à Si et B. Aussi, la solubilité de Hf serait augmentée avec un ajout de [Na_2O] et il apparaît également qu'elle serait diminuée avec une augmentation de [Al_2O_3] (Figure 33)[119]. Dans les verres peralumineux, le mécanisme est différent car il n'existe pas de sodium en excès par rapport à l'alumine pour former les mêmes groupes structuraux et la solubilisation du hafnium est encore mal comprise.

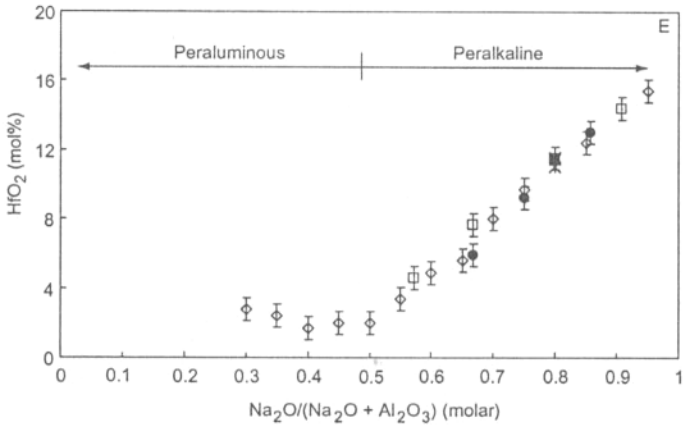


Figure 33. Evolution de la solubilité de HfO_2 dans des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre[119].

Remarque : Notons que pour le verre AS, qui est le verre de référence de notre étude, contenant environ 2 % mol. ZrO_2 et présentant un rapport peralcalin de 0,87, aucun problème de solubilisation du zirconium ne devrait avoir lieu.

IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5

L'étude bibliographique de nombreux systèmes verriers d'oxydes contenant des terres rares a été abordée dans ce chapitre dans le but d'obtenir des informations sur le rôle structural de la terre rare dans ces verres et sur la nature de son environnement. Ainsi, l'ensemble des résultats existant sur la structure des verres des systèmes SiO_2 - TR_2O_3, SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3, SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3, SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3, B_2O_3 - TR_2O_3, B_2O_3 - Na_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3, B_2O_3 - Al_2O_3 - TR_2O_3, SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 et SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) -Al_2O_3 - TR_2O_3 a été répertorié, en s'appuyant principalement sur des résultats obtenus à l'aide de méthodes de caractérisation utilisées au Chapitre 6 (spectroscopie Raman, RMN ^{11}B, ^{27}Al et ^{29}Si, absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} des terres rares). Il est important de souligner que, dans de nombreux cas, la terre rare a été introduite à l'état de dopant, comme sonde structurale ponctuelle et que le nombre d'études structurales portant sur l'incorporation de fortes teneurs en terres rares est beaucoup plus restreint.

Il est également intéressant de noter que **la terre rare semble jouer**, d'après un grand nombre d'auteurs, **un rôle de modificateur de réseau dans la quasi-totalité des systèmes verriers présentés dans ce chapitre**, hormis pour la silice pure dans laquelle la terre rare a très vite tendance à clusteriser sous forme d'unités TR – O – TR. En effet, dans certains systèmes, l'incorporation de teneurs croissantes en terre rare provoque une augmentation du nombre de NBO au sein du réseau vitreux. Ceci est en particulier le cas de l'ensemble des verres silicatés présentés ici, dans lesquels les NBO sont formés au sein des Td SiO_4 (verres silicates alcalins (avec introduction de la terre rare en substitution des deux éléments Si et Na), aluminosilicates de terres rares, verres peralcalins du système SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3, ou encore borosilicates peralcalins). Egalement, dans le cas où des entités négativement chargées, comme les Td $[AlO_4]^-$, ne sont pas compensées par manque de modificateur de charge « traditionnels » au sein du verre (alcalins ou alcalino-terreux), la terre rare est susceptible de jouer ce rôle. C'est le cas de l'ensemble des verres peralumineux étudiés ou encore des verres aluminosilicates de terres rares. Enfin, au sein des verres borates, la terre rare est également décrite par les auteurs comme modificateur de réseau au sein de la structure métaborate (métaborate de terre rare, alumino-métaborate de terre rare ou métaborate d'alcalins / alcalino-terreux) en s'insérant entre deux chaînes adjacentes infinies de la structure.

L'environnement de la terre rare a également été étudié, en fonction de sa concentration dans les verres. Dans les verres silicates peralcalins (SiO_2 - M_2O - TR_2O_3) ou verres peralcalins SiO_2 - M_2O (et/ou) M'O - Al_2O_3 - TR_2O_3, la terre rare s'insère préférentiellement dans les zones dépolymérisées du verre. Lorsque son environnement peut être satisfait, la terre rare s'entoure d'un grand nombre de NBO dans sa première sphère de coordination et de seconds voisins de nature sodium et silicium. Dans le cas où le réseau est fortement polymérisé, la terre rare a tendance à se séparer du réseau silicaté et à clusteriser. Dans les verres silicates peralumineux (SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3 ou verres peralumineux SiO_2 - M_2O (et/ou M'O) - Al_2O_3 - TR_2O_3), la terre rare est entourée d'unités Td $[AlO_4]^-$. Dans les verres borates (B_2O_3 - TR_2O_3, B_2O_3 - Na_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3, B_2O_3 - Al_2O_3 - TR_2O_3), la terre rare et le bore adoptent la structure métaborate décrite dans le texte et la terre rare est dans ce cas entourée d'atomes de bore et/ou aluminium et/ou alcalins. Enfin, au sein des verres borosilicatés (SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) - TR_2O_3 et SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) -Al_2O_3 - TR_2O_3), l'environnement de la terre rare dépend fortement de la composition du verre et il est notamment proposé pour les verres de composition SiO_2 - B_2O_3 - M_2O (et/ou M'O) -Al_2O_3 - TR_2O_3 que la terre rare s'insère d'abord dans un environnement borate en adoptant

la structure métaborate de terre rare et qu'à plus forte teneur en terres rares dans le verre, une partie des ions TR^{3+} (= $[TR_2O_3]$ – 1/3 $[B_2O_3]$) possède un environnement silicaté.

V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. K. Varshneya, dans *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press (1994).
[2] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby **94-95** (1993) 1.
[3] L-L. Lee, D-S Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (8) (1994) 615.
[4] S. Sen, *J. Non-Cryst. Solids* **261** (2000) 226.
[5] S. Sen, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* **188** (1995) 54.
[6] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby **94-95** (1994) 43.
[7] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
[8] B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* **24** (1941) 256.
[9] G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, C. W. Ponader, W. E. Jackson, D. A. McKeown, *J. Phys.* (Paris) **47** C-8 (1986) 661.
[10] G. N. Greaves, dans *Glass Science and Technology*, **4A**, Ed. D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl (Academic Press, London, 1990) 1.
[11] A. C. Wright, G. Etherington, J. A. Erwin-Desa, R. N. Sinclair, *J. Phys.* (Paris) **43** C-9 (1982) 31.
[12] M. E. Milberg, C. R. Peters, *Phys. Chem. Glasses* **10** (1969) 46.
[13] I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses* **24** (1983) 65.
[14] C. Huang, A. N. Cormack, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8180.
[15] C. Huang, A. N. Cormack, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 3634.
[16] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokwa, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 53.
[17] C. R. Kurkjian, P. K. Gallagher, W. R. Sinclair, E. A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses* **4** (6) (1963) 239.
[18] N. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids* **169** (1994) 288.
[19] T. Schaller, J. F. Stebbins, M. C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids* **243** (1999) 146.
[20] E. M. Larson, A. J. G. Ellison, F. W. Lytle, A. Navrotsky, R. B. Greegor, *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991) 260.
[21] D. M. Krol, B. M. J. Smets, *Phys. Chem. Glasses* **25** (1984) 119.
[22] G. Cormier, J. A. Capobianco, *J. Non-Cryst. Solids* **152** (1993) 225.
[23] B. Park, R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002) 107.
[24] B. Park, R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002) 118.
[25] B. Park, H. Li, R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **297** (2002) 220.
[26] H. Yamaguchi, H. Takebe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) Suppl., 38-1, 168.
[27] M. A. Marcus, A. Polman, *J. Non-Cryst. Solids* **136** (1991) 260.
[28] C. W. Ponader, G. E. Brown Jr, *Geochemica et Cosmochimica Acta* **53** (1989) 2893.
[29] B. M. J. Smets, D. M. Krol, *Phys. Chem. Glasses* **25** (1984) 113.
[30] A. Buri, D. Caferra, F. Branda, A. Marotta, *Phys. Chem. Glasses* **23** (1) (1982) 37.
[31] K. Gatterer, dans *Borate Glasses, Crystals and Melts*, Ed. A. C. Wright, S. A. Feller, A. C. Hannon, Society of Glass Technology (1997) 384.
[32] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **231** (1998) 189.
[33] A. A. Dymnikov, A. K. Przhevuskii, *J. Non-Cryst. Solids* **215** (1997) 83.
[34] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 3430.
[35] K. Arai, S. Yamasaki, J. Isoya, H. Namikawa, *J. Non-Cryst. Solids* **196** (1996) 216.
[36] J. Laegsgaard, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 174114.
[37] E. M. Erbe, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2708.
[38] J. E. Shelby, J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1) (1990) 39.
[39] J. T. Kohli, J. E. Shelby, J. S. Frye, *Phys. Chem. Glasses* **33** (1992) 73.
[40] G. Englehardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wishmann, M. Magi, A. Samoson, E. Lippmaa, *Phys. Chem. Glasses* **26** (1985) 157.
[41] S. Gavarini, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents (2002).

[42] T. Schaller, J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10690.
[43] S. Tanabe, N. Soga, K. Hirao, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1733.
[44] S. L. Lin, C. S. Hwang, J. F. Lee, *J. Mater. Res.* **11** (10) (1996) 2641.
[45] S. L. Lin, C. S. Hwang, *J. Non-Cryst. Solids* **202** (1996) 61.
[46] N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, *J. Non-Cryst. Solids* **258** (1999) 11.
[47] J. T. Kohli, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* **32** (2) (1991) 67.
[48] J. T. Kohli, R. A. Condrate, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* **34** (1993) 81.
[49] B. O. Mysen, D. Virgo, I. Kushiro, *Am. Mineralogist* **66** (1981) 678.
[50] B. O. Mysen, *Am. Mineralogist* **75** (1990) 120.
[51] L. Cormier, G. Calas, S. Creux, P. H. Gaskell, B. Bouchet-Fabre, A. C. Hannon, *Phys. Rev. B* **59** (21) (1999) 13517.
[52] D. E. Day, G. E. Rindome, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (1962) 489.
[53] E. D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 234.
[54] S. A. Brawer, W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **23** (1977) 261.
[55] B. M. J. Smets, T. P. A. Lommen, *Phys. Chem. Glasses* **22** (6) (1981) 158.
[56] D. A. McKeown, F. L. Galeener, G. E. Brown Jr, *J. Non-Cryst. Solids* **68** (1984) 361.
[57] D. A. McKeown, G. A. Waychunas, G. E. Brown Jr, *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985) 349.
[58] B. O. Mysen, A. Lucier, G. D. Cody, *Am. Mineralogist* **88** (2003) 1668.
[59] F. Domine, B. Piriou, *Am. Mineralogist* **71** (1986) 38.
[60] M. Okuno, K. Kawamura, *J. Non-Cryst. Solids* **191** (1995) 249.
[61] D. R. Neuville, L. Cormier, 2002 Glass Odyssey 6th ESG Conference, (2002), Montpellier, France
[62] C. I. Merzbacher, B. L. Sherriff, J. S. Hartman, W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **124** (1990) 194.
[63] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J-M. Delaye, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 255.
[64] P. M. Peters, S. N. Houde-Walter, *J. Non-Cryst. Solids* **239** (1998) 162.
[65] L. E. Ageeva, V. I. Arbuzov, E. I. Galant, E. L. Demskaya, A. K. Przhevuskii, T. I. Prokhorova, *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry* **13** (3) (1987) 221.
[66] J. Wang, W. S. Brocklesby, J. R. Lincoln, J. E. Townsend, D. N. Payne, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) 261.
[67] 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.
[68] J. E. Shelby, dans *Introduction to Glass Science and Technology*, Ed. RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry (1997) 91.
[69] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 269.
[70] E. M. Levin, *Phys. Chem. Glasses* **7** (3) (1966) 90.
[71] I. N. Chakraborty, J. E. Shelby, R. A. Condrate Sr, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (12)(1984) 782.
[72] I. N. Chakraborty, D. E. Day, J. C. Lapp, J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (7)(1985) 368.
[73] E. M. Levin, C. R. Robbins, J. L. Waring, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (2)(1960) 87.
[74] K. Terashima, S. Tamura, S-H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (11)(1997) 2903.
[75] V. I. Pakhomov, G. I. Sil'nitskaya, A. V. Medvedev, B. F. Dzhurinskii, *Neorg. Mater.* **8** (7) (1972) 1107.
[76] R. K. Brow, D. R. Tallant, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (5)(1997) 1239.
[77] M. S. Spess, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* **33** (3) (1992) 87.
[78] I. N. Chakraborty, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (12)(1985) 641.
[79] H. L. Rutz, D. E. Day, C. F. Spencer Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (6)(1990) 1788.
[80] I. N. Chakraborty, H. L. Rutz, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **84** (1986) 86.
[81] B. N. Meera, J. Ramakrishna, *J. Non-Cryst. Solids* **159** (1993) 1.
[82] M. Imaoka, dans *Advances in Glass Technology*, New York, Plenum Press (1962) 149.
[83] J. Biscoe, B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938) 287.
[84] E. J. Gooding, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.* **18** (1934) 32T.
[85] P. J. Bray, J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 37.
[86] W. L. Konijnendijk, *Philips Res. Rep. Suppl.* **1** (1975) 243.

[87] J. Zhong, P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **111** (1989) 67.
[88] P. J. Bray, dans *Borate Glasses, Crystals and Melts*, Ed. A. C. Wright, S. A. Feller, A. C. Hannon, Society of Glass Technology (1997) 1.
[89] R. K. Brow, D. R. Tallant, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (9) (1996) 24109.
[90] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **176** (1994) 237.
[91] Y. Shimizugawa, J. R. Qiu, K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* **222** (1997) 310.
[92] S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **122** (1990) 59.
[93] W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, R. J. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 34.
[94] Y. H. Yun, P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 363.
[95] S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **45** (1981) 29.
[96] W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 1.
[97] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, *Phys. Chem. Glasses* **31** (1) (1990) 30.
[98] L-S. Du, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* **315** (2003) 239.
[99] M. H. Bartl, K. Gatterer, H. P. Fritzer, S. Arafa, *Spectrochimica Acat Part A* **57** (2001) 1991.
[100] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, *Phys. Chem. Glasses* **38** (6) (1997) 293.
[101] G. Concas, F. Congiu, G. Spano, A. Speghini, K. Gatterer, M. H. Bartl, *Z. Naturforsch* **55 a** (2000) 499.
[102] A. Duddridge, D. Holland, S. M. Dixon, *Glass Technol.* **44** (2) (2003) 85.
[103] A. Duddridge, M. Islam, D. Holland, C. R. Scales, Kalmar 2003.
[104] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, *Phys. Chem. Glasses* **34** (2) (1993) 52.
[105] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids* **270** (2000) 48.
[106] J. G. Darab, X. Feng, J. C. Linehan, P. A. Smith, *Environmental Issues and Waste Management Technologies II*, Ceramic and Nuclear Industries, Indianapolis (1996) 103.
[107] L. Cormier, D. Ghaleb, J-M. Delaye, G. Calas, *Phys. Rev. B* **61** (21) (2000) 14495.
[108] J-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **293-295** (2001) 290.
[109] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **283** (2001) 237.
[110] L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **281** (2001) 189.
[111] L. Li, D. M. Strachan, H. Li, L. L. Davis, M. Qian, *Ceram. Trans.* **107** (2000) 131.
[112] M. Qian, L. Li, H. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 1.
[113] H. Li, Y. Su, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **292** (2001) 167.
[114] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. D. Darab, D. K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids* **278** (2000) 35.
[115] H. Li, Z. Wang, L. Li, D. M. Strachan, Y. Su, A. G. Joly, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **702** (2002) 291.
[116] M. Qian, H. Li, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **328** (2003) 90.
[117] D. Zhao, L. L. Davis, L. Li, C. S. Palenik, L. M. Wang, D. M. Strachan, R. C. Ewing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **608** (2000) 683.
[118] Y. Zhang, A. Navrotsky, H. Li, L. L. Davis, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **296** (2001) 93.
[119] L. L. Davis, J. G. Darab, M. Qian, D. Zhao, C. S. Palenik, H. Li, D. M. Strachan, L. Li, *J. Non-Cryst. Solids* **328** (2003) 102.

CHAPITRE 6

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

DES DIFFÉRENTES SÉRIES DE VERRES

CHAPITRE 6
ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES DIFFÉRENTES SÉRIES DE VERRES

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des informations sur la **structure du verre AS** et plus particulièrement sur **l'environnement de la terre rare** au sein de ce verre. A l'aide des différentes séries de verres et des verres étalons présentés au Chapitre 3, il sera possible d'étudier l'évolution de l'environnement de la terre rare en fonction de sa concentration et également de comprendre l'influence des autres constituants du verre (Si, B, Al, Na, Ca) sur ce dernier. Dans ce but, quatre techniques de caractérisation ont été mises en œuvre, deux techniques permettant d'obtenir des **informations générales sur la structure des verres** et plus précisément sur l'environnement et la coordinence des formateurs de réseau (**spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B**, la RMN étant réalisée sur les verres élaborés avec une majorité de lanthane comme terre rare) et deux autres, permettant de **sonder l'environnement local autour de la terre rare** (**spectroscopie d'absorption optique à basse température et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme**) (voir en Annexe 5 les détails d'acquisition et d'exploitation des données obtenues à l'aide de ces différentes méthodes de caractérisation). La **complémentarité** de l'ensemble de ces techniques est indispensable pour comprendre à la fois le rôle de la terre rare au sein du réseau vitreux et l'organisation de celui-ci.

Seront donc présentés, pour chaque série de verres, les résultats obtenus par spectroscopie Raman et RMN d'une part, et par absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme d'autre part. Cette première partie de présentation des résultats sera ensuite suivie d'un paragraphe de discussion et d'interprétation de ceux-ci en mettant en parallèle les résultats obtenus sur les séries de verres et sur les verres étalons avec ceux présentés dans la littérature (Chapitre 5).

I. ÉTUDE DES VERRES ÉTALONS

Ce paragraphe a pour but de présenter les principaux résultats obtenus sur les verres étalons, de manière à pouvoir les utiliser par la suite en comparaison des résultats obtenus sur les séries de verres. La composition des différents verres étalons a été présentée au Chapitre 3 / III. Pour rappel, deux verres silicates alcalins contenant 1 et 4 % mol. Nd_2O_3 (SiNaNd1 et SiNaNd4), un verre aluminosilicate de terre rare (SiAlNd), un verre métaborate de terre rare (3B1Nd) et deux verres borates alcalins contenant deux [Na_2O] différentes et 1 % mol. Nd_2O_3 (79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd) ont été synthétisés afin d'obtenir des informations structurales du néodyme dans différents types d'environnement.

A. Informations sur la structure des verres étalons : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

1. Spectroscopie Raman

a. Verres silicates alcalins SiNaNd1 et SiNaNd4

La spectroscopie Raman des verres silicatés est particulièrement intéressante dans la zone des hautes fréquences [800 – 1250] cm^{-1} dans laquelle interviennent les fréquences de vibration et d'élongation des liaisons T-O (avec T = Si, Al). Dans cette région, il est donc possible de suivre l'évolution de la nature des Td SiO_4 Q^n (avec n = 0 à 4, l'entité SiO_4 Q^4 contient 4 BO et l'entité SiO_4 Q^0 4 NBO) présents au sein

du verre (Tableau 1) et l'évolution de son degré de réticulation en fonction de sa composition. Toutefois, notons qu'il n'est pas possible, à partir de la déconvolution de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1}, de quantifier la proportion des différentes entités SiO_4 Q^n présentes au sein du verre (à la différence des signaux RMN ^{29}Si), ce qui rend la comparaison des aires respectives des bandes au sein d'une série de verres uniquement qualitative.

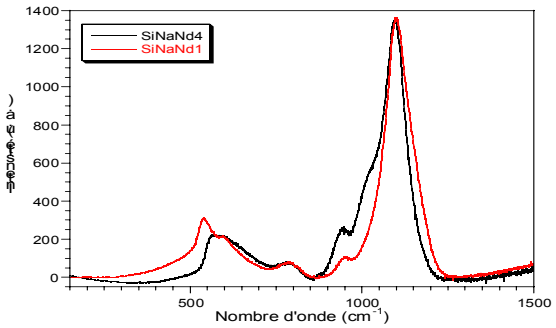
Fréquence (cm^{-1})	Unités SiO_4 Q^n
1150 - 1200	SiO_4 Q^4
1050 - 1100	SiO_4 Q^3
1000 - 1030	SiO_4 Q^3 (TR)
950 - 1000	SiO_4 Q^2
940 - 950	SiO_4 Q^2 (TR)
~ 900	SiO_4 Q^1
~ 850	SiO_4 Q^0

Tableau 1. Attribution des bandes Raman dans la zone [800 – 1250] cm^{-1} aux différents groupes structuraux SiO_4 Q^n. Les unités SiO_4 Q^n (TR) correspondent à des Td SiO_4 liés à une terre rare[1].

Les spectres Raman des verres SiNaNd1 et SiNaNd4 et les déconvolutions correspondantes sont présentés ci-dessous (Figure 1). Il apparaît que l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} du verre SiNaNd1 contenant 1 % mol. Nd_2O_3 (Figure 1 (a)) est constituée de trois bandes à 1134, 1090 et 948 cm^{-1}, attribuées respectivement aux unités SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2 (Figure 1 (b)). Notons que ce verre possède une forte proportion d'unités SiO_4 Q^4 (à confirmer par RMN ^{29}Si). En introduisant une quantité plus importante de néodyme dans le verre (verre SiNaNd4), l'intensité relative de la bande de vibration des unités SiO_4 Q^4 (1143 cm^{-1}) diminue et une nouvelle bande apparaît à 1037 cm^{-1}, attribuable aux unités SiO_4 Q^3 (Nd), correspondant à des Td SiO_4 contenant un NBO lié à un ion Nd^{3+} (il est également possible que la bande attribuable aux unités SiO_4 Q^2(Na) soit comprise dans cette bande, Figure 1 (a) et (c)). Egalement, la bande à 935 cm^{-1} pourrait correspondre aux unités SiO_4 Q^2(Nd). Selon de précédentes études[1,2,3], il apparaît en effet que les bandes de vibration associées à ces types d'unités (SiO_4 Q^n(Nd)) interviennent à plus faibles fréquences sur le spectre Raman que pour les unités correspondantes SiO_4 Q^n (Na/Ca) (Tableau 1).

Ainsi, l'introduction de néodyme dans ces verres (1 – 4 % mol. Nd_2O_3) tend légèrement à dépolymériser le réseau vitreux, ce qui est totalement en accord avec les résultats de la littérature sur de tels systèmes[4,5] (voir Chapitre 5 / I / B).

(a)



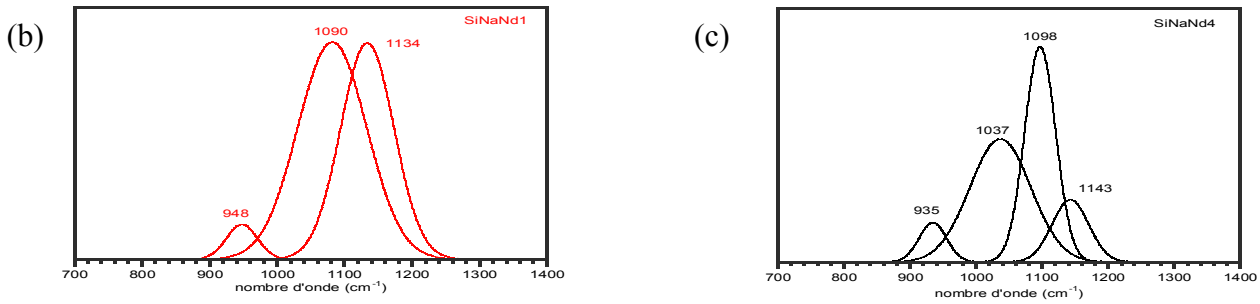


Figure 1. (a) Spectres Raman des verres étalons silicates alcalins contenant 1 et 4 % mol. Nd_2O_3 (SiNaNd1 et SiNaNd4) après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5). (b) Déconvolution du spectre Raman SiNaNd1 sur la zone [800 – 1250] cm^{-1} (cf. Annexe 5). La bande à 1134 cm^{-1} est attribuée aux unités SiO_4 Q^4, 1090 cm^{-1} : SiO_4 Q^3(Na) + ε SiO_4 Q^3(Nd), 948 cm^{-1} : SiO_4 Q^2(Na). (c) Déconvolution du spectre Raman SiNaNd4 sur la zone [800 – 1250] cm^{-1}. La bande à 1143 cm^{-1} est attribuée aux unités SiO_4 Q^4, 1098 cm^{-1} : SiO_4 Q^3(Na), 1037 cm^{-1} : SiO_4 Q^3(Nd) + SiO_4 Q^2(Na), 935 cm^{-1} : SiO_4 Q^2(Nd).

b. Verre aluminosilicate de terre rare SiAlNd

Le spectre Raman du verre SiAlNd présente une bande intense située vers 990 cm^{-1}, associée d'après la littérature[6,7] au couplage (Si, Al) entre les unités SiO_4 et AlO_4 au sein du verre et donc à la vibration des liaisons T-O (avec T =Si, Al) (Figure 2). Il apparaît donc qu'à fort taux d'alumine dans les verres, l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est fortement influencée par la présence de cette bande, ce qui est totalement en accord avec les résultats obtenus dans la littérature[6,7,8] (présentés au Chapitre 5 / I / D).

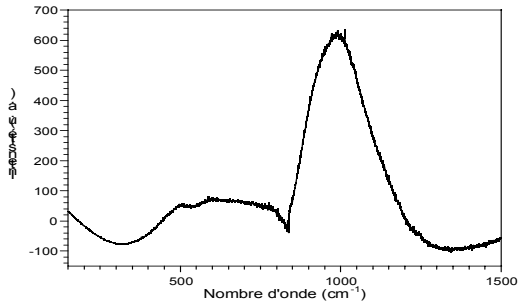


Figure 2. Spectre Raman du verre aluminosilicate de terre rare SiAlNd après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5).

c. Verres borates alcalins 64B35Na1Nd et 79B20Na1Nd

Les spectres Raman des verres étalons 79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd sont constitués de deux bandes intenses, respectivement situées à 775 et 1480 cm^{-1} (79B20Na1Nd) et 760 et 1480 cm^{-1} (64B35Na1Nd) (Figure 3). La bande située sur les deux spectres à 1480cm^{-1} est caractéristique de la présence d'unités BO_3. Par ailleurs, l'évolution de la position de l'autre bande Raman reflète les modifications structurales prévues par le modèle structural de Krogh-Moe entre les deux verres du système binaire B_2O_3 - Na_2O présentée au Chapitre 5 (Chapitre 5 / II / C / 1). En effet, il est attendu que la proportion de Td BO_4 soit plus élevée au sein du verre 64B35Na1Nd (pour lequel il est attendu que $N_4 \approx N_{4max}$ avec des NBO en formation dans le verre, Figure 17 (c) du Chapitre 5) qui contient une quantité en alcalins plus importante que le verre 79B20Na1Nd (pour lequel $N_4 < N_{4max}$).

C'est effectivement le cas car, d'après des données Raman issues de la littérature[9], il apparaît que le verre 79B20Na1Nd est principalement composé d'unités tétraborate (2 tr BO_3 pour 1 Td BO_4) (ou pentaborate selon les modèles) dont la bande caractéristique se situe à 770 cm^{-1} (775 cm^{-1} ici) et le verre 64B35Na1Nd d'unités diborate (2 tr BO_3 pour 2 Td BO_4), dont la bande Raman caractéristique se situe à

755 cm^{-1} (760 cm^{-1} ici). Notons en outre l'absence dans ces deux verres d'unités boroxols dont la bande Raman interviendrait vers 808 cm^{-1}, ce qui confirme que la teneur en alcalins est suffisamment élevée dans les deux verres pour avoir engendré la disparition de l'ensemble des unités boroxols initialement présentes au sein de l'acide borique vitreux).

Enfin, la présence de néodyme, introduit en très faible concentration dans ces verres, semble ne pas perturber les prévisions structurales proposées par le modèle de Krogh-Moe (Chapitre 5 / II / C / 1).

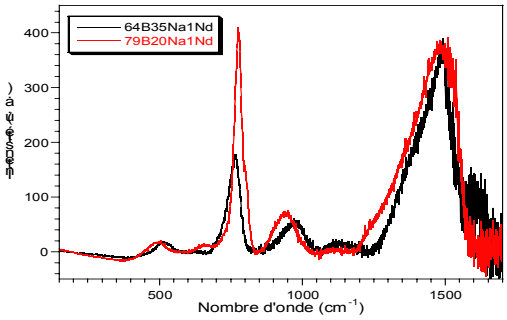


Figure 3. Spectres Raman des verres borates alcalins 79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5).

d. Verre métaborate de terre rare 3B1Nd

Le spectre Raman du verre métaborate de terre rare 3B1Nd présente deux bandes vers 800 et 1360 cm^{-1}, respectivement attribuées, d'après des données de la littérature[10], à la présence d'unités métaborate en anneaux (bande Raman vers 770 cm^{-1}) et de triangles BO_3 (Figure 4). Notons par ailleurs que ces fréquences ne correspondent pas à celles proposées par Li et al.[1] qui proposent que les unités métaborate de terre rare sont mises en évidence dans leurs verres complexes SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - TR_2O_3 par la présence de bandes Raman à 710 et 1420 cm^{-1}. D'après la littérature[10], l'existence d'une bande vers 720 cm^{-1} serait davantage attribuable à la présence d'unités diborate (Figure 17 (c) du Chapitre 5).

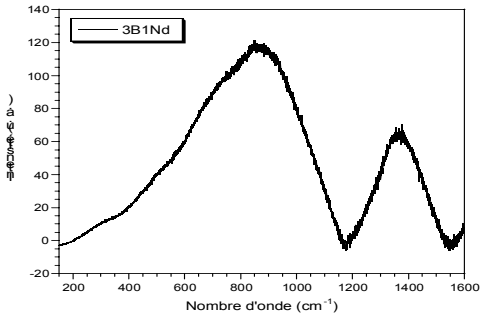


Figure 4. Spectre Raman du verre métaborate de terre rare 3B1Nd après correction du facteur de Long et de la ligne de base.

2. *RMN ^{29}Si et ^{11}B*

A cause du paramagnétisme du néodyme, les verres étalons contenant une trop forte concentration en Nd_2O_3 (SiNaNd4 contenant 4 % mol. Nd_2O_3, SiAlNd (10 % mol. Nd_2O_3) et métaborate de terre rare 3B1Nd (25 % mol. Nd_2O_3)) n'ont pas été étudiés par RMN (cf. paragraphe II / A / 2). Il serait toutefois intéressant d'élaborer ces verres en substituant le néodyme par du lanthane, comme cela a été effectué pour les séries de verres.

a. Verre silicate alcalin SiNaNd1

La RMN ^{29}Si des verres silicatés et plus particulièrement le déplacement chimique δ des signaux apportent des informations sur le degré de polymérisation du réseau vitreux, c'est-à-dire sur la nature des unités SiO_4 Q^n présentes au sein des verres.

Dans la littérature[11,12], des tables de déplacement chimique δ du silicium ont été établies en fonction de la nature des Td SiO_4 Q^n et également en fonction du nombre de voisins Al autour de Si, car la présence d'atomes d'aluminium dans l'entourage du silicium modifie fortement les valeurs de δ (la substitution d'un Td SiO_4 par un Td AlO_4 augmente la valeur de δ d'environ 5 ppm) (Figure 5).

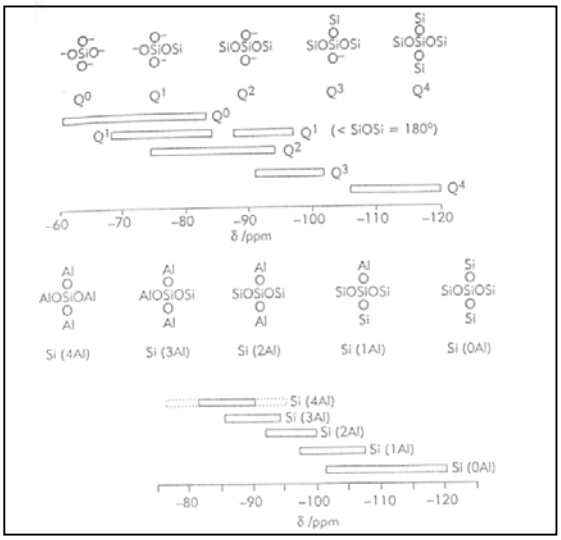


Figure 5. Tables de déplacements chimiques des Td SiO_4 Q^n avec n = 0 à 4 et des Td SiO_4 Q^4 possédant de 0 à 4 voisins Al[12].

Le spectre RMN ^{29}Si du verre SiNaNd1 a été enregistré et déconvolué (Figure 6).

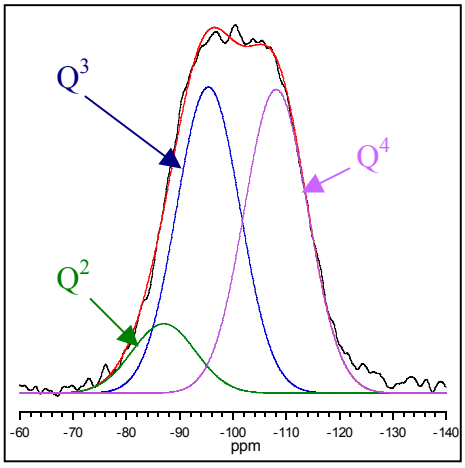


Figure 6. Spectre RMN ^{29}Si du verre étalon silicate alcalin SiNaNd1 déconvolué en différentes contributions SiO_4 Q^n.

D'après la déconvolution du signal et l'intégration des aires des différentes contributions, trois types de Td SiO_4 Q^n ont été détectés au sein de ce verre, dans les proportions indiquées ci-dessous :

- 45 % de Td SiO_4 Q^4 (à – 108 ppm)
- 45 % de Td SiO_4 Q^3 (à – 95,5 ppm)
- 10 % de Td SiO_4 Q^2 (à – 87 ppm)

Ces résultats peuvent être comparés à ceux attendus d'après la Figure 2 du Chapitre 5. Selon cette figure, il est proposé qu'un verre silicate alcalin de composition très semblable (mise à part l'absence du néodyme) renferme 41 % de Td SiO_4 Q^4, 56 % de Q^3 et 2 % de Q^2. Les résultats obtenus pour le verre SiNaNd1 sont en assez bon accord avec ces derniers. La proportion d'unités SiO_4 Q^2 est néanmoins plus forte au sein de notre verre ternaire. Ceci pourrait être dû à la présence du néodyme, comme cela a déjà été montré dans la littérature par dynamique moléculaire sur des verres SiO_2 - Na_2O + La_2O_3[13].

Le verre SiNaNd1 contient donc une forte proportion d'unités SiO_4 Q^4 (unités totalement polymérisées), ce qui est en accord avec les proportions prévues par la théorie (ci-dessus) et ce qui confirme également les résultats obtenus par déconvolution de son spectre Raman (Figure 1 (b)).

Dans ce verre, il est possible d'estimer d'après ces résultats de RMN ^{29}Si le pourcentage de NBO formés :

$$(45/100 + 2*10/100)*[SiO_2] / (2\,[SiO_2] + [Na_2O] + 3\,[Nd_2O_3])\,*100 \approx \mathbf{28\ \%\ NBO}.$$

En outre, sachant que la composition du verre est : 77,15 SiO_2 – 22,08 Na_2O – 0,77 Nd_2O_3 et que l'ensemble des ions Na^+ est employé dans ce verre à former des NBO, il peut être proposé que le nombre de NBO formé soit de

$$NBO = 2\,[Na_2O] / (2\,[SiO_2] + [Na_2O] + 3\,[Nd_2O_3])\,*100 \approx 25\ \%\ NBO.$$

En tenant compte du rôle modificateur du néodyme, le nombre de NBO est modifié :

$$NBO = 2([Na_2O] + 3*[Nd_2O_3]) / (2\,[SiO_2] + [Na_2O] + 3\,[Nd_2O_3])\,*100 \approx \mathbf{27\ \%\ NBO}.$$

Une meilleure corrélation des données est obtenue lorsque la teneur en Nd_2O_3 est prise en compte dans les calculs.

b. Verres borates alcalins 64B35Na1Nd et 79B20Na1Nd

De précédentes études réalisées sur des verres borates et borosilicatés[14] ont montré que les unités triangulaires BO_3 et tétraédriques BO_4 possèdent en RMN ^{11}B deux déplacements chimiques distincts et deux formes de signaux différentes (BO_3 : forme quadrupolaire, BO_4 : forme gaussienne). La forme différente des signaux RMN des unités BO_3 et BO_4 provient du fait que les champs électriques au niveau du noyau bore sont différents en fonction de la géométrie de l'unité. En effet, pour le tétraèdre, la distribution de charges électriques au voisinage du bore est symétrique, entraînant de ce fait un faible couplage quadrupolaire et un signal fin, à l'inverse de l'unité triangulaire BO_3 qui présente une distribution de charges asymétrique autour du bore et donc un effet quadrupolaire plus marqué[15].

Les spectres RMN ^{11}B des verres étalons borates alcalins, présentés Figure 7, ont été déconvolués à l'aide des contributions dues aux unités BO_3 et BO_4. Par intégration des signaux associés aux différentes unités, il apparaît que le verre 64B35Na1Nd contient 68 % d'unités BO_3 et 32 % d'unités BO_4 et le verre 79B20Na1Nd 79 % d'unités BO_3 et 21 % d'unités BO_4. On a donc N_4 (64B35Na1Nd) > N_4 (79B20Na1Nd). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie Raman (qui ont montré une augmentation de N_4 en passant du verre 79B20Na1Nd au verre 64B35Na1Nd) et ceux existant dans la littérature (voir Chapitre 5 / II / C). En effet, en reportant les valeurs de R = $[Na_2O]$ / $[B_2O_3]$ pour les deux verres (R = 0,25 et 0,55 pour les verres 79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd) sur la Figure 17 (a) du Chapitre 5 (sans tenir compte du néodyme), il est attendu que $N_4 \approx 20$ et 36 % respectivement (à comparer à nos valeurs de 21 et 32 % de Td BO_4). Ainsi, il semble que l'introduction d'une faible quantité de néodyme n'ait pas d'effet significatif sur la transformation des unités BO_3 en Td BO_4).

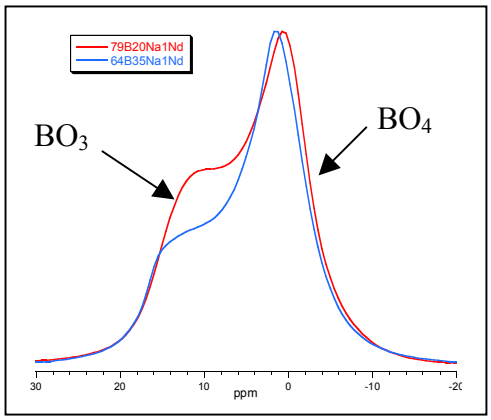


Figure 7. Spectre RMN ^{11}B des verres étalons borate alcalin 64B35Na1Nd et 79B20Na1Nd ramenés à une même valeur arbitraire d'unités BO_4.

B. Informations sur l'environnement de la terre rare dans les verres étalons : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique basse température (10 K)

Une étude comparative de spectres d'absorption enregistrés à température ambiante (300 K) et à basse température (10 K) est présentée au paragraphe II / B / 1 pour la série Ndx. Les spectres d'absorption optique des verres étalons présentés ci-dessous ont uniquement été enregistrés à basse température (10 K).

Parmi l'ensemble des transitions de l'ion Nd^{3+} entre son niveau fondamental $^4I_{9/2}$ et ses niveaux excités, deux sont particulièrement intéressantes dans le cadre de notre étude : les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ($^2G_{7/2}$) (cf. niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+}, Annexe 4).

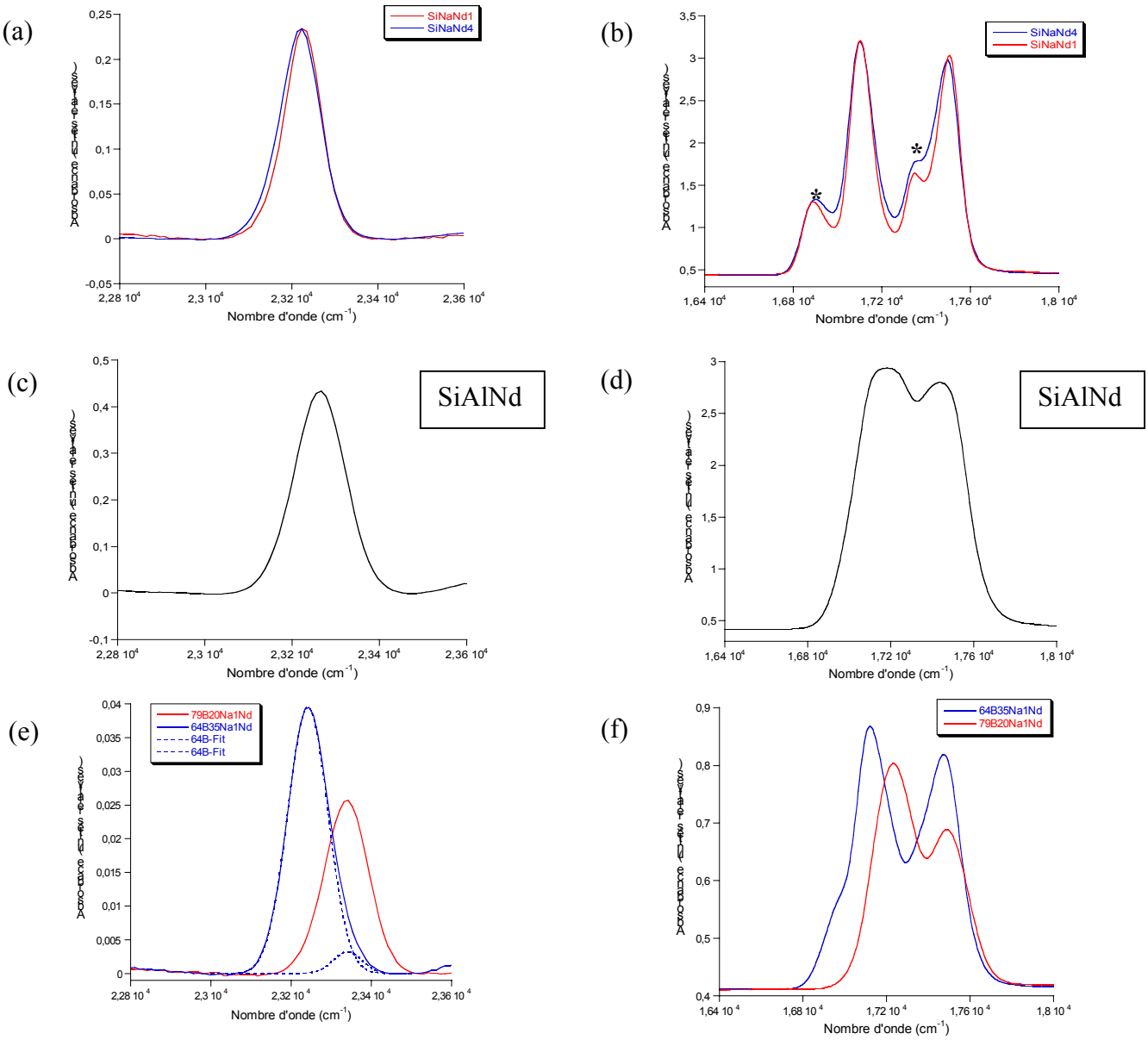
D'une part, comme la dégénérescence du niveau excité $^2P_{1/2}$ n'est pas levée par l'effet du champ cristallin (état J = ½), la **transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$** conduit à une seule raie par type d'environnement du néodyme à basse température. De plus, la *position en énergie* du niveau $^2P_{1/2}$ est un bon indicateur de l'effet néphélauxétique, qui se traduit par un faible déplacement des niveaux d'énergie des ions terres rares dans les matrices solides par rapport aux niveaux d'énergie des ions libres*. Ainsi, un déplacement de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ vers les plus faibles énergies est associé à un caractère plus covalent de la liaison engagée par la terre rare avec les ligands oxygène (diminution de la répulsion inter-électronique). Egalement, la *largeur à mi-hauteur* de cette transition est reliée à la distribution de sites occupés par l'ion Nd^{3+} dans le verre.

D'autre part, l'étude de la **transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ (dite hypersensible** ($\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2$, $\Delta J \leq 2$) car son aspect est fortement affecté par de faibles modifications d'environnement de la terre rare dans le verre) apporte un intérêt qualitatif notable sur l'environnement du néodyme malgré sa faible résolution. En effet, dans plusieurs études présentées au Chapitre 5, l'aspect de cette transition a servi d'empreinte pour l'environnement de Nd dans les verres[16,17,18,19]. Il apparaît ainsi que l'allure de la transition hypersensible du néodyme dans les verres est liée à la nature (BO ou NBO), au nombre et à l'arrangement des ions oxygène présents autour de la terre rare[18]. C'est pourquoi son allure est très sensible à la symétrie

* L'existence de cet effet est en fait liée à l'évolution de la covalence de la liaison entre les ions terres rares et les ligands oxygène. Ainsi, l'augmentation de la covalence de la liaison Nd-O conduit à une délocalisation un peu plus importante des électrons 4f vers les orbitales de l'oxygène. Cela réduit les effets de répulsion inter-électronique par rapport à l'ion Nd^{3+} libre et rapproche ainsi ses niveaux d'énergie. Cela conduit donc à un déplacement des transitions entre ces niveaux vers les plus faibles énergies.

et à l'intensité du champ cristallin autour de la terre rare. Egalement, il s'avère qu'une différence de forme de cette transition entre deux verres traduit une différence d'environnement des ions Nd^{3+}. Inversement, il apparaît que des environnements similaires conduisent à des transitions hypersensibles d'allures identiques[19]. La présence d'épaulements marqués sur le flanc de plus faible énergie de cette transition est par exemple caractéristique d'un environnement dépolymérisé (présence de NBO) de la terre rare (voir au Chapitre 5 les différences d'aspect de la transition hypersensible entre des verres silicates alcalins et borates alcalins en fonction du taux d'alcalins dans le verre). Par ailleurs, comme la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ (non hypersensible) se produit dans une gamme d'énergie comparable, on ne peut a priori pas distinguer ces deux contributions au sein du massif vers 17 000 cm^{-1} sur les spectres d'absorption.

Les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les six verres étalons sont présentées ci-dessous (Figure 8) et la position en énergie et la largeur à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ indiquées dans le Tableau 2.



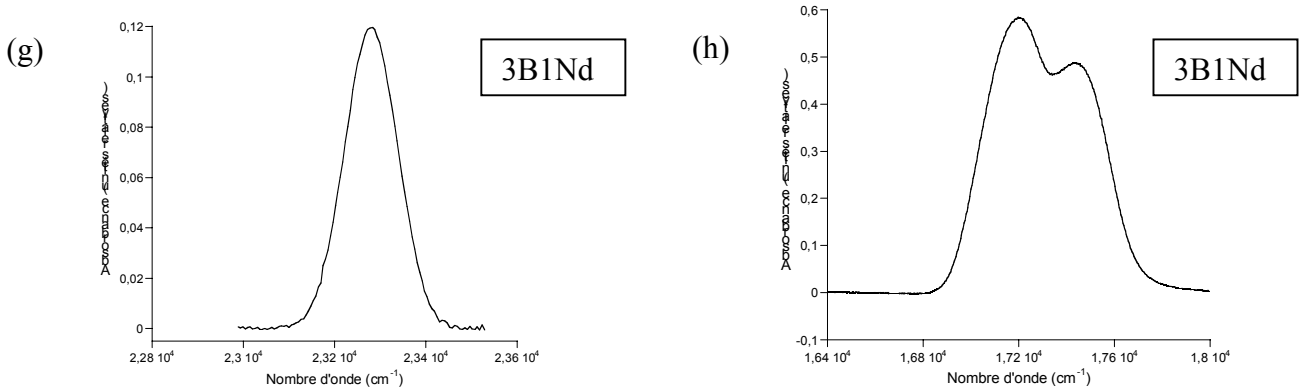


Figure 8. Transitions (a) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres SiNaNd1 et SiNaNd4. Les intensités des maxima des pics ont été normalisées à la même valeur arbitraire. Transitions (c) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (d) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans le verre SiAlNd. Transitions (e) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (f) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres 64B35Na1Nd et 79B20Na1Nd. Transitions (g) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (h) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans le verre 3B1Nd. Spectres enregistrés à 10 K. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Verres	Position en énergie (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
SiNaNd1	23 225	105
SiNaNd4	23 222	115
SiAlNd	23 261	140
79B20Na1Nd	23 338	130
64B35Na1Nd	23 242 (et 23 340)	118 (et 85)
3B1Nd	23 280	137

Tableau 2. Positions en énergie et largeurs à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les différents verres étalons. Pour le verre 64B35Na1Nd, la transition doit être simulée à l'aide de deux contributions gaussiennes dont la deuxième, de très faible intensité, est présentée entre parenthèses dans le tableau.

D'après l'allure de ces différents spectres, les commentaires suivants peuvent être faits :

- *Verres silicates alcalins SiNaNd1 et SiNaNd4* : Les transitions hypersensibles, très semblables pour les deux verres, présentent des épaulements fortement marqués sur les flancs de plus faible énergie (Figure 8 (b)). Ce résultat, tout à fait en accord avec ceux présentés dans la littérature pour les verres de silicates alcalins[18,19,20] (voir Chapitre 5 / I / B), confirme que l'environnement du néodyme dans ces verres est fortement dépolymérisé (proportion significative de NBO dans sa première sphère de coordination). Notons toutefois que, à la différence des études réalisées sur des verres silicates alcalins, la teneur en néodyme est variable dans nos verres. En augmentant [Nd_2O_3] (en passant de SiNaNd1 à SiNaNd4), il apparaît que les épaulements s'atténuent et que la transition s'élargit légèrement. Un léger élargissement de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ est également observé. Ceci peut provenir du fait que, à mesure que la teneur en terres rares augmente, le désordre local autour des ions Nd^{3+} augmente légèrement (distribution de sites plus grande), ce qui provoque un élargissement de la transition. D'autre part, comme cela a déjà été montré dans la littérature pour les verres binaires silicatés ou boratés[20], pour une même teneur en oxydes alcalins ou alcalino-terreux dans le verre, plus la force de champ de l'ion modificateur est élevée, moins les épaulements sont marqués sur les transitions (cf. Chapitre 5 / I / B). Ceci est en accord avec nos résultats si on tient compte du rôle modificateur du néodyme comme cela a été vu dans le Chapitre 5. En effet, dans ce cas, si l'on considère la force de champ moyenne des cations modificateurs (Na^+ et Nd^{3+}) dans le verre, celle-ci

augmente lorsque la teneur en Nd_2O_3 passe de 1 à 4 % mol. et la résolution de la transition est moins bonne.

- *Verre aluminosilicate de terre rare SiAlNd* : La largeur à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ est assez élevée en comparaison des verres silicates alcalins précédents (Tableau 2), signifiant que la distribution de sites des ions Nd^{3+} au sein de ce verre est relativement large (ce qui est en accord avec les résultats d'EXAFS). D'après la littérature (Chapitre 5 / I / C), les verres aluminosilicate de terres rares sont majoritairement constitués d'unités SiO_4 Q^3 et Q^2, AlO_4, AlO_5 et AlO_6. Les ions Nd^{3+} sont donc entourés de ligands oxygène de nature plus variée qu'au sein des verres silicates alcalins. Les ions Nd^{3+} peuvent en effet être localisés autour des entités silicatées ou en compensation de charge des polyèdres d'aluminium. La distribution de sites de ces ions est donc large, à l'origine de la forte largeur à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. Par ailleurs, notons que la position en énergie de cette transition semble indiquer que la covalence des liaisons Nd-O est en moyenne plus faible au sein du verre SiAlNd que dans les verres silicates alcalins.
  Egalement dans ce verre, le fait qu'il existe une forte concentration en ions modificateurs à force de champ élevée (Nd^{3+}) sans présence simultanée d'alcalins conduit à une transition hypersensible dépourvue d'épaulements[20].

- *Verres borates alcalins 79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd* : L'allure des spectres d'absorption est très différente en fonction du taux d'alcalins introduit dans ces verres (Figure 8 (e) et (f)). D'une part, concernant la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, il apparaît que le verre 64B35Na1Nd présente deux contributions, l'une, majoritaire, située à 23 242 cm^{-1} et l'autre, très faible à 23 340 cm^{-1}, quasiment située à la même position en énergie que la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du verre 79B20Na1Nd. Ainsi, avec une teneur élevée en alcalins dans ces verres, la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ est fortement déplacée vers les faibles énergies, comme c'est le cas dans la littérature[16-19] (Chapitre 5 / II / C : dans le même système borate de sodium, la position du maximum de la transition évolue de $\lambda_p \approx 23380$ cm^{-1} (pour 7,5 % Na_2O) à $\lambda_p \approx 23230$ cm^{-1} (pour 40 % Na_2O). Cette évolution relate une forte augmentation de la covalence de la liaison (Nd-O) lorsque la teneur en alcalin augmente. D'après la littérature[19], une telle évolution est observée avec l'augmentation croissante de [Na_2O], même avant la formation de NBO dans le verre. Elle serait due, avant la formation de NBO, à une diminution du volume molaire causée par la diminution de la distance moyenne Nd-O et à une augmentation de la polymérisation du verre (réseau de plus en plus compact autour du néodyme). A plus forte teneur en alcalins, l'augmentation de la covalence serait effectivement due à la formation de NBO dans l'environnement de la terre rare.
  Au sein du verre 79B20Na1Nd, l'environnement du néodyme étant polymérisé et contraint, la largeur à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ est plus large que celle des ions Nd^{3+} dans le verre 64B35Na1Nd.
  D'autre part, concernant la transition hypersensible, les résultats obtenus sont identiques à ceux de la littérature[16-19] (Chapitre 5 / II / C). Ainsi, la transition hypersensible est plus résolue et marquée d'épaulements dans le cas du verre 64B35Na1Nd, au sein duquel des NBO commencent à être formés (Figure 17 (c) du Chapitre 5). Comme dans ces cas-là, les NBO sont préférentiellement localisés autour des ions Nd^{3+} (vu au Chapitre 5), l'allure de la transition hypersensible relate un environnement de la terre rare relativement dépolymérisé, contrairement à celui qu'elle a dans le verre polymérisé 79B20Na1Nd.
  Il est donc fortement possible que dans le verre 64B35Na1Nd, une forte proportion des ions Nd^{3+} soit localisée dans les zones dépolymérisées du verre (cf. transition hypersensible) et qu'une plus faible

possède encore un environnement polymérisé, comme au sein du verre 79B20Na1Nd, à l'origine des deux types de transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ observées pour le verre 64B35Na1Nd.

- *Verre métaborate de terre rare 3B1Nd* : Selon le modèle de Chakraborty[21,22], au sein de la phase cristalline métaborate de terre rare et du verre correspondant, la terre rare joue le rôle de modificateur de réseau entre deux chaînes adjacentes $(B_3O_6)_\infty$. Dans le verre, la largeur de la raie associée à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ est assez large (comme dans le cas du verre SiAlNd), indiquant une distribution importante de sites des ions Nd^{3+}. Notons de plus que la position de cette raie est intermédiaire entre celle des verres borates de sodium à faible et à forte teneur en Na_2O. En outre, l'allure du spectre obtenu est très voisine de celle d'un verre métaborate de lanthane dopé au néodyme[20].

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

Par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme, il est possible de déterminer la coordinence des ions Nd^{3+} dans les verres, la distance (Nd-O), le nombre et la nature de ses seconds voisins, la distance (Nd-2^{nds} voisins) et le désordre statistique régnant au sein des deux sphères de coordination du néodyme grâce au facteur de Debye-Waller σ^2 et des cumulants d'ordre 3 et 4 (C_3 et C_4) (voir Annexe 5). Notons que les spectres ont été enregistrés à basse température (77 K au LURE et 15 K à ANKA) dans le but de minimiser la contribution thermique associée au facteur de Debye-Waller. Les méthodes d'extraction des oscillations EXAFS à partir des spectres d'absorption et de simulation des contributions Nd-O et Nd-2^{nds} voisins sont expliquées en détail en Annexe 5.

Les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ des différents verres étalons et les résultats des simulations sont présentées ci-dessous (Figure 9, Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5).

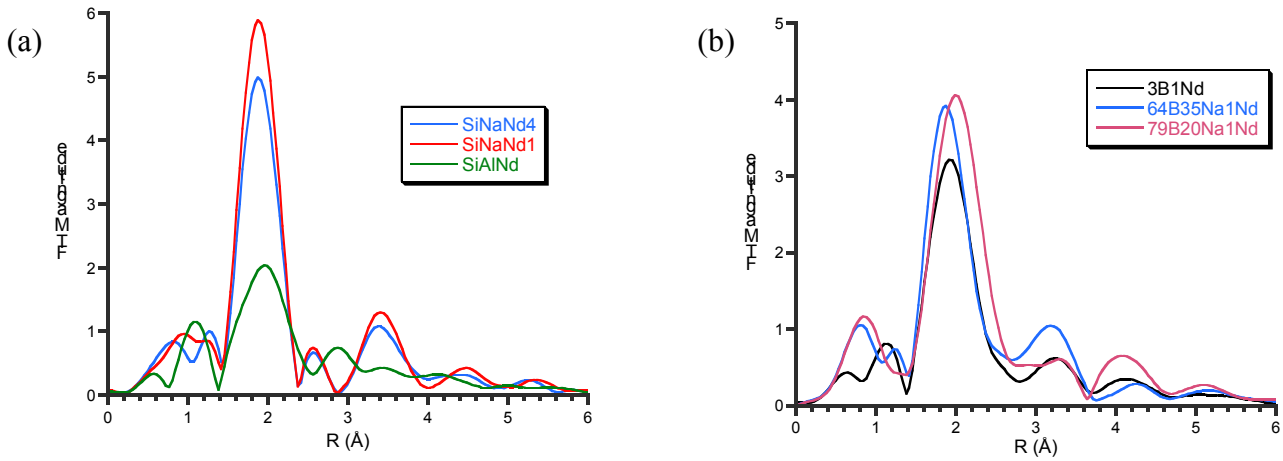


Figure 9. Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ des verres étalons (a) SiNaNd1, SiNaNd4 et SiAlNd et (b) 64B35Na1Nd, 79B20Na1Nd et 3B1Nd.

- Dans le cas des verres silicates alcalins SiNaNd1 et SiNaNd4, le néodyme possède une coordinence de 7 ± 1, avec une distance moyenne (Nd-O) de 2,41 ± 0,03 Å. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les données présentées dans la littérature (EXAFS ou dynamique moléculaire) pour des verres silicates alcalins[23,24,25,26,27,28]. En effet, d'après l'ensemble de ces travaux sur des verres contenant des teneurs en alcalins proches, la coordinence de la terre rare est d'environ 7-8, et la distance (TR-O) de 2,35 à 2,5 Å. Par ailleurs, la contribution présente entre 3 et 4 Å sur le spectre (Figure 9 (a)) est intense et correspond à la présence de seconds voisins autour du néodyme. Dans la littérature sur

l'EXAFS des verres silicates alcalins, il n'est que très rarement fait mention de la détection par EXAFS des seconds voisins (voir Chapitre 5 / I / B). Une étude existe cependant, qui porte sur l'exploitation de cette seconde contribution : elle serait due à des seconds voisins de nature sodium[29]. En se basant sur ces résultats, deux types de simulation ont été testées : l'une avec une couche de seconds voisins silicium et l'autre avec de seconds voisins sodium. Les résultats des affinements, présentés dans le Tableau 3, sont très satisfaisants quelle que soit la nature (silicium ou sodium) du second voisin. Toutefois, il est peu probable qu'elle soit uniquement due à des ions Na^+, car ceux-ci ont dans le verre un rôle de modificateur de réseau et possèdent une distribution d'environnements relativement large (contrairement à celle des éléments formateurs, voir Annexe 2). De ce fait, l'intensité totale de rétro-diffusion de ces ions est en général faible et inexploitable. La seconde contribution présente ici est donc plus vraisemblablement attribuable à des seconds voisins silicium, tout en sachant qu'au sein des verres SiNaNd1 et SiNaNd4, l'environnement des ions Nd^{3+} n'est pas purement silicaté car la solubilité de la terre rare dans la silice pure est très faible (Chapitre 5).
Il apparaît que l'environnement du néodyme est très similaire dans les deux verres (même nombre de premiers et seconds voisins, mêmes distances). L'accroissement de la teneur en Nd_2O_3 provoque uniquement une augmentation du désordre local au sein de la première sphère de coordination de Nd due à une distribution de sites des ions Nd^{3+} plus grande (confirme les résultats obtenus par absorption optique). Ainsi, même pour le verre SiNaNd4, aucune liaison du type Nd-Nd n'a été mise en évidence à moins de 4 Å, prouvant que le néodyme ne possède pas le même environnement que dans la phase cristalline Nd_2O_3[23].

		Verres silicates alcalins			
		SiNaNd1		*SiNaNd4*	
		Test avec **- 1 couche Nd-O** **- 1 couche Nd-Si**	Test avec - 1 couche Nd-O - 1 couche Nd-Na	**Test avec** **- 1 couche Nd-O** **- 1 couche Nd-Si**	Test avec - 1 couche Nd-O - 1 couche Nd-Na
Nd-O	N	**7,1 (8)**	6,9 (9)	**7,1 (7)**	6,9 (8)
	R (Å)	**2,41 (2)**	2,41 (2)	**2,41 (2)**	2,41 (2)
	σ^2 (Å^2)	**0,011 (4)**	0,010 (4)	**0,014 (3)**	0,014 (4)
	$C_3 * 10^{-4}$ (Å^3)	**7 (4)**	7 (4)	**7 (4)**	7 (4)
	$C_4 * 10^{-5}$ (Å^4)	**14 (6)**	12 (4)	**21 (10)**	19 (13)
Nd-2nd voisin	N	**3,0 (9)**	3,9 (10)	**3,0 (10)**	3,8 (17)
	R (Å)	**4,00 (3)**	4,07 (4)	**4,01 (3)**	4,07 (4)
	σ^2 (Å^2)	**0,006 (5)**	0,006 (6)	**0,008 (5)**	0,008 (6)
Qualité de l'affinement		**99,4 %**	99,3 %	**99,5 %**	99,4 %

Tableau 3. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres étalons SiNaNd1 et SiNaNd4 avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Les valeurs de E_0 sont de 9,6 ± 1 eV pour Nd-O et de 13,0 ± 2 eV pour Nd-Si et 7,3 ± 2 eV pour Nd-Na. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

- Les contributions présentes sur le spectre EXAFS du verre aluminosilicate de néodyme SiAlNd sont bien moins intenses et bien plus larges que celles des verres silicates alcalins (ce qui confirme également les résultats d'absorption optique). Ceci est dû au fait que la distribution de sites des ions néodyme est beaucoup plus large dans ce cas car le néodyme possède différents types de ligands oxygène (et le désordre statistique est de ce fait bien plus important au sein de la première sphère de coordination du verre SiAlNd).

La seconde contribution EXAFS de ce verre présente un épaulement vers 3,5 Å (Figure 9 (a)). Vu sa faible intensité, il pourrait être un artefact. Toutefois, la simulation de la seconde contribution à l'aide d'une seule couche de seconds voisins Si / Al (Si et Al étant indiscernables en EXAFS car ils sont voisins dans la classification périodique et possèdent des facteurs de rétro-diffusion trop proches) est mauvaise et deux couches Si/Al sont nécessaires pour obtenir une bonne qualité de simulation. De plus, du fait de la largeur de ces deux contributions et de la nature identique du second voisin dans ces deux couches, leurs contributions sont fortement corrélées. De ce fait, il a été imposé lors de l'affinement EXAFS que les facteurs de Debye-Waller des deux couches Si / Al soient égaux (Tableau 4). L'intervention de deux types de seconds voisins confirme que le néodyme a deux rôles différents dans ce verre (formateur de NBO dans les Td SiO_4 et compensateur de charge des entités aluminate).

		Verre SiAlNd
Nd-O	**N**	**6,3 (3)**
	R (Å)	**2,47 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,022 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	-
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	-
Nd-Si/Al	**N**	**1,4 (3)**
	R (Å)	**3,31 (2)**
	σ^2 (Å^2)	0,011 (3)
Nd-Si/Al	**N**	**2,1 (4)**
	R (Å)	**3,98 (3)**
	σ^2 (Å^2)	0,011 (3)

Tableau 4. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS du verre étalon SiAlNd avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Les valeurs de E_0 sont de 9,8 ± 0,4 eV pour Nd-O et de 14,0 ± 1,3 eV pour Nd-Si/Al. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

- Les spectres EXAFS des verres borates (les secondes contributions en particulier) sont plus difficilement simulables. En effet, en ce qui concerne le verre 79B20Na1Nd, la contribution présente sur le spectre entre 3 et 3,5 Å est moins intense que la contribution intervenant à des distances supérieures à 4 Å (qui n'est plus correctement simulée en EXAFS), ce qui signifie que les résultats obtenus après simulation des spectres ne seront pas significatifs (Figure 9 (b)). Il en est de même pour le verre métaborate de terre rare 3B1Nd qui présente une seconde contribution de même intensité que le verre 79B20Na1Nd (Figure 9 (b)). Or dans ces verres, le néodyme possède des seconds voisins bore. Cet élément, de faible numéro atomique, possède un facteur de rétro-diffusion peu intense et n'est pas facilement détectable par EXAFS. En ce qui concerne la contribution des premiers voisins oxygène, les résultats sont présentés dans le Tableau 5 (voir commentaire ci-après).
  En revanche, pour le verre 64B35Na1Nd, la seconde contribution est plus intense et peut être simulée (Figure 9 (b) et Tableau 5). Il a été vérifié qu'elle n'était pas due à un élément lourd (Nd) et de ce fait, ne peut provenir que de seconds voisins sodium ou bore. Le cas du sodium est a priori peu probable (voir EXAFS des verres silicates alcalins). En outre, à la différence des verres borates 79B20Na1Nd et 3B1Nd, Na_2O commence à former des zones dépolymérisées dans le verre 64B35Na1Nd où s'insèrent préférentiellement les terres rares. Ainsi, il est probable que les seconds voisins bore se placent autour du néodyme dans une gamme de distance plus restreinte dans ce verre et que l'additivité des contributions EXAFS de ces atomes de bore soit à l'origine d'une contribution suffisamment intense pour être analysée.

		Verres borates		
		3B1Nd	*79B20Na1Nd*	*64B35Na1Nd*
Nd-O	**N**	**6,6 (2)**	**8,1 (5)**	**6,8 (8)**
	R (Å)	**2,51 (1)**	**2,50 (1)**	**2,45 (4)**
	σ^2 (Å^2)	0,015 (1)	0,014 (1)	0,013 (2)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	14 (3)	-	10 (9)
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	-	-	29 (3)
Nd-B	**N**	**-**	**-**	**4,5 (10)**
	R (Å)	**-**	**-**	**3,79 (6)**
	σ^2 (Å^2)	-	-	0,006 (2)

Tableau 5. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres étalons borates (3B1Nd, 79B20Na1Nd et 64B35Na1Nd) avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Les valeurs de E_0 sont de 10 ± 1 eV pour Nd-O et de 13,6 ± 1,9 eV pour Nd-B. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

Les résultats d'EXAFS confirment les résultats d'absorption optique ainsi que ceux présentés dans la littérature. En effet, le néodyme possède une coordinence plus faible et une distance (Nd-O) plus courte au sein du verre 64B35Na1Nd que dans le verre 79B20Na1Nd, confirmant l'hypothèse que le néodyme s'insère préférentiellement dans les zones dépolymérisées du verre 64B35Na1Nd. Par ailleurs, les distances Nd-O des verres 3B1Nd et 79B20Na1Nd sont proches (supérieures à celle dans le verre 64B35Na1Nd). Ceci confirme l'absence de zones dépolymérisées dans ces deux verres.

II. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À POURCENTAGE VARIABLE EN NÉODYME : SÉRIE Ndx

Le but de cette série de verres a été expliqué dans le Chapitre 3 / III / A. Signalons toutefois que l'étude du verre sans terres rares Nd0 est particulièrement importante pour comprendre l'organisation du réseau vitreux sans terre rare. En fonction de son degré de réticulation, il sera possible de prévoir la faculté d'insertion de la terre rare au sein de ce verre.

Par ailleurs, l'étude des verres Ndx par spectroscopie Raman et RMN apportera des informations sur le rôle structural de la terre rare (formateur, intermédiaire ou modificateur de réseau). Enfin, l'EXAFS de ces verres (au seuil L_{III} du néodyme) nous permettra de suivre le développement éventuel de clusters Nd-O-Nd au sein du verre, notamment au sein de ceux contenant de fortes teneurs en terres rares.

A. Informations sur la structure des verres Ndx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

1. Spectroscopie Raman

Au sein de la série de verres Ndx, un déplacement de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est observé vers les basses fréquences à mesure que la teneur en Nd_2O_3 augmente (Figure 10 (a)). La déconvolution de cette région a permis d'extraire les contributions dues aux différentes unités SiO_4 Q^n présentes au sein des verres (Figure 10 (b)) qui ont été attribuées par comparaison avec les résultats de la littérature[1] :

- Pour le verre sans terres rares Nd0, l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est convenablement simulée à l'aide de trois gaussiennes situées à 1142, 1082 et 1008 cm^{-1}, respectivement associées aux unités SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2.
- A mesure que [Nd_2O_3] augmente, l'intensité de la bande SiO_4 Q^4 diminue, jusqu'à 20 % massiques de Nd_2O_3 pour devenir nulle à partir de 25 % (Figure 11). La bande SiO_4 Q^3, la plus intense et la plus fine pour les faibles teneurs en terre rare, s'élargit à mesure que [Nd_2O_3] augmente tout en se déplaçant vers les basses fréquences (Figure 11). Ceci est dû à l'apparition d'unités SiO_4 Q^3 (Nd), correspondant à des Td SiO_4 contenant un NBO lié à un ion Nd^{3+} (Chapitre 5). Plus la concentration en terres rares est élevée au sein du verre, plus la proportion de telles entités semble importante. La bande SiO_4 Q^2 s'élargit également avec l'augmentation de [Nd_2O_3]. A partir de 16 % mass. Nd_2O_3, elle a été simulée avec deux gaussiennes attribuables aux entités SiO_4 Q^2 et Q^2 (Nd) (Figure 11). Pour les verres Nd25 et Nd30, une seule bande large et intense englobe les deux contributions précédentes.

Rappelons que les évolutions des aires des bandes des Td SiO_4 Q^n observées au sein de la série n'apportent que des renseignements qualitatifs sur la proportion des unités silicatées présentes au sein des verres.

D'après ces résultats, il apparaît que le verre sans terres rares Nd0 est relativement dépolymérisé (présence d'une proportion importante d'unités SiO_4 Q^3 et Q^2 contenant respectivement 1 et 2 NBO par Td SiO_4). Par ailleurs, l'insertion progressive de terres rares au sein de ce verre provoque une dépolymerisation du réseau vitreux, traduite par une diminution de la contribution des unités SiO_4 Q^4 au sein du verre et par une apparente augmentation de la contribution des unités Q^3 et Q^2 (à confirmer par RMN ^{29}Si).

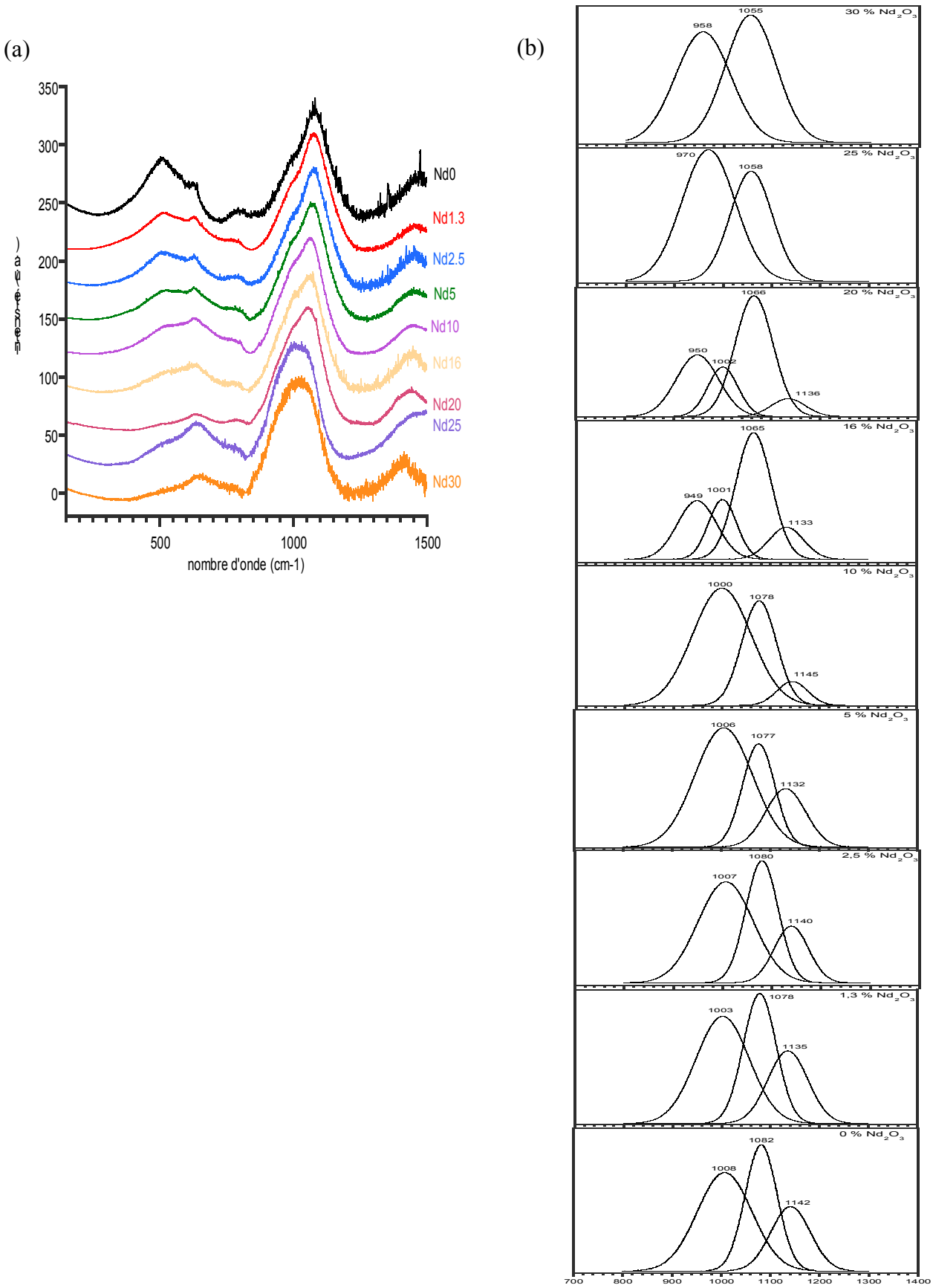


Figure 10. (a) Spectres Raman des verres Ndx après correction du facteur de Long et de la ligne de base et normalisation à 100 des « enveloppes silicatées » (zone [800 – 1250] cm^{-1}) (cf. Annexe 5), (b) Déconvolution des spectres Raman sur la zone [800 – 1250] cm^{-1} à l'aide de deux, trois ou quatre gaussiennes (cf. Annexe 5). Rappelons que le verre AS-Nd16 est le verre de base.

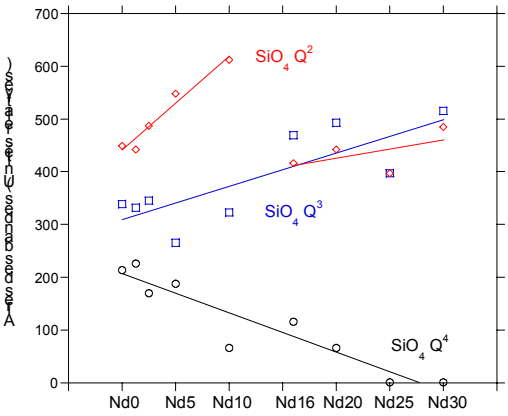


Figure 11. Evolution de l'aire des bandes SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2 en fonction de la teneur en Nd_2O_3 dans les verres de la série Ndx. Les points expérimentaux ont été simulés par des droites présentes sur le schéma. Pour la contribution des Td SiO_4 Q^2, les aires des Td SiO_4 Q^2 et Q^2 (Nd) ont été sommées. Une rupture de pente est observée vers 16 % mass. Nd_2O_3, car à partir de cette teneur, la bande Q^2 est fittée à l'aide de deux gaussiennes au lieu de une précédemment.

2. *RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B*

2.1. Problèmes liés au paramagnétisme du néodyme

Dans un premier temps, les spectres RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B des verres Ndx ont été enregistrés (avec TR = Nd). Un fort élargissement des spectres apparaît très vite avec l'augmentation de la teneur en néodyme dans le verre (Figure 12). En effet, l'ion Nd^{3+} est paramagnétique (configuration électronique $4f^3$) et l'interaction entre son spin électronique et le spin nucléaire de l'ion sondé (Si, B ou Al) provoque un élargissement notable du signal associé à une forte perte de résolution. Ainsi, il devient de plus en plus difficile de quantifier les résultats à mesure que la concentration en terres rares augmente dans le verre (extraction des pourcentages des unités BO_3 et BO_4 (Figure 12), de la coordinence des ions Al^{3+} ou encore des proportions relatives des entités SiO_4 Q^n au sein des verres). Une telle quantification est notamment impossible pour la concentration moyenne de terres rares (16 % mass.) introduite dans l'ensemble des verres des séries.

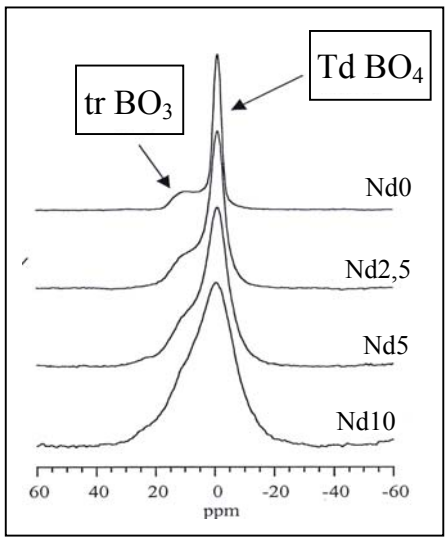


Figure 12. Elargissement des spectres RMN ^{11}B des verres Ndx contenant un pourcentage croissant en Nd_2O_3 dans le verre, dû au paramagnétisme du néodyme.

De manière à éviter ce problème, deux verres de la série (16 et 30 % mass. TR_2O_3) ont été élaborés en introduisant une majorité de lanthane (l'ion La^{3+}, diamagnétique, est de configuration électronique $4f^0$) et une minorité de néodyme comme terres rares (verres (La-Nd)x). L'ajout d'une faible quantité d'espèces paramagnétiques (Nd^{3+} ici) dans un système est intéressant d'un point de vue pratique car cela permet de diminuer le temps de relaxation spin – réseau T_1 des spins nucléaires et donc les temps de mesures RMN, surtout pour la RMN du ^{29}Si (noyau à temps de relaxation long)[15]. Avec un taux de Nd_2O_3 de 0,15 % mol. (0,5 % mass.), il apparaît qu'aucun élargissement du signal n'est induit par le paramagnétisme du néodyme.

Remarque : L'hypothèse est émise que les ions La^{3+} et Nd^{3+} jouent des rôles très voisins au sein du verre (déjà montré dans la littérature[1] et au Chapitre 3 pour justifier la simplification des quatre terres rares La, Ce, Pr et Nd) par une seule (Nd).

2.2. Etude RMN des verres (La-Nd)x

a. RMN ^{29}Si

Les spectres RMN ^{29}Si des verres Nd0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30 présentent un signal large, centré vers -90 ppm, qui résulte de la superposition des différentes contributions des Td SiO_4 Q^n présents au sein du réseau vitreux (unités SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2). A mesure que la concentration en terres rares augmente dans le verre, un déplacement des signaux vers les valeurs moins négatives de déplacement chimique est observé (Figure 13 (a)).

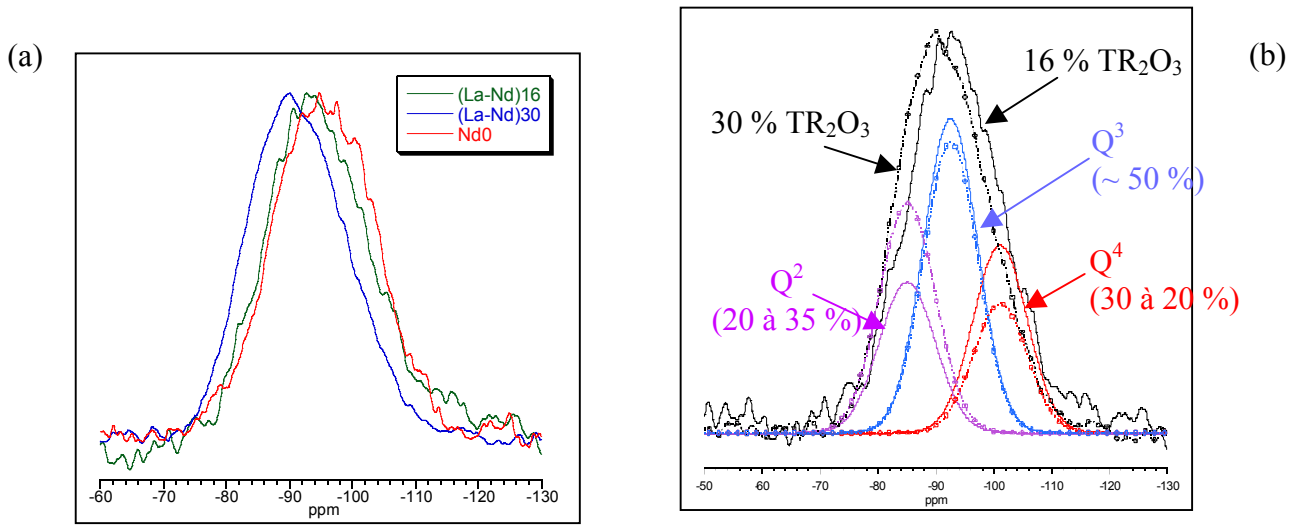


Figure 13. (a) Spectres RMN ^{29}Si des verres à pourcentage variable en terres rares (0, 16 et 30 % massiques), (b) Déconvolution des signaux RMN ^{29}Si des verres (La-Nd)16 et (La-Nd)30.

Grâce à la déconvolution de ces signaux à l'aide de gaussiennes, il est possible – après intégration – d'extraire les proportions relatives et déplacements chimiques des différentes contributions des Td SiO_4 Q^n (Figure 13 (b), Tableau 6).

Il apparaît ainsi que la proportion de Td SiO_4 Q^4 diminue, celle de Td SiO_4 Q^3 reste quasiment constante et celle de Td SiO_4 Q^2 augmente lorsque la teneur en terres rares augmente, signifiant qu'une dépolymérisation du réseau vitreux intervient avec l'ajout de terres rares dans le verre.

	SiO_4 Q^4 (- 101 ppm)	SiO_4 Q^3 (- 93 ppm)	SiO_4 Q^2 (- 85 ppm)
Nd0	36 %	47 %	17 %
(La-Nd)16	28 %	48 %	24 %
(La-Nd)30	20 %	44 %	36 %

Tableau 6. Déplacements chimiques (entre parenthèses) et proportions relatives des différentes contributions SiO_4 Q^n des verres Nd0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30 obtenus par simulation des spectres RMN ^{29}Si à l'aide du programme dmfit. Incertitude de la déconvolution estimée à 10 %.

Toutefois, le verre (La-Nd)30 semble encore renfermer une proportion non négligeable de Td SiO_4 Q^4, contrairement aux résultats obtenus par déconvolution du spectre Raman de ce verre (Figure 11). Cependant, il est possible que la bande Raman large située vers 1055 cm^{-1} pour le verre Nd30 soit la conjonction d'unités SiO_4 Q^3 et SiO_4 Q^4 (Figure 10 (b)).

D'autre part, la RMN ^{29}Si confirme que le verre Nd0 sans terres rares contient une quantité significative de NBO, puisqu'il est constitué d'une majorité d'entités SiO_4 Q^3 (contenant un NBO par tétraèdre de silicium).

b. RMN ^{27}Al

La RMN ^{27}Al permet de déterminer les différentes coordinations des ions Al^{3+} au sein des verres (les unités Al(IV) sont attendues vers + 60 ppm, Al(V) entre + 25 et + 40 ppm et Al(VI) entre -15 et + 20 ppm)[11].

Les spectres RMN ^{27}Al des verres Nd0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30 présentent tous un signal centré vers 57 ppm, qui n'évolue pas de manière significative avec la teneur en TR_2O_3 dans le verre (Figure 14). Ainsi, quelle que soit la concentration en terres rares dans le verre, les ions Al^{3+} ne sont présents qu'en coordinence 4, formant des entités $[AlO_4]^-$ qui nécessitent une compensation de charge, toujours assurée par les mêmes ions modificateurs puisqu'il qu'il n'existe aucune évolution entre les trois signaux. Comme le verre Nd0 ne contient pas de terres rares, les entités $[AlO_4]^-$ ne sont donc compensées que par les ions modificateurs Na^+ ou Ca^{2+}. L'ion Nd^{3+} ne joue donc pas dans ces verres un rôle de compensateur de charge des entités $[AlO_4]^-$ (voir au paragraphe III le cas de verres contenant des entités $[AlO_4]^-$ compensées par les ions Nd^{3+}).

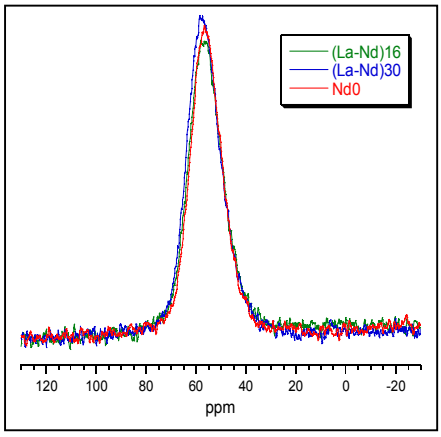


Figure 14. Spectres RMN ^{27}Al des verres à pourcentage variable en terres rares (0, 16 et 30 % massiques).

c. RMN ^{11}B

Au sein des verres Nd0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30, il apparaît que **le rapport des unités BO_3 / BO_4 augmente fortement avec la concentration en terres rares dans le verre** (Figure 15 (a)). Par simulation et intégration de l'aire des deux contributions BO_3 et BO_4, les proportions relatives des deux types de sites peuvent être déterminées (Figure 15 (b)).

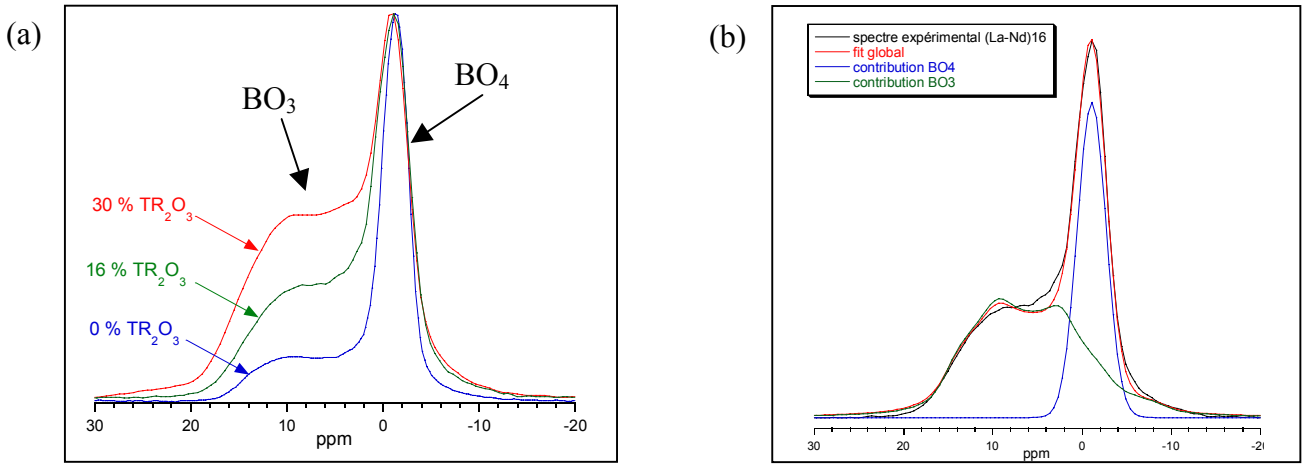


Figure 15. (a) Spectres RMN ^{11}B des verres à pourcentage variable en terres rares (0, 16 et 30 % massiques). Les spectres ont été ramenés à une même intensité relative d'unités BO_4, (b) Simulation du spectre RMN ^{11}B du verre (La-Nd)16 à l'aide des contributions des tr BO_3 et des Td BO_4.

Les résultats des simulations des spectres RMN ^{11}B des trois verres Nd0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30, indiqués dans le Tableau 7, mettent en évidence le fait que le rapport BO_3 / BO_4 évolue fortement avec la concentration en terres rares dans le verre. En comparant ces résultats à ceux obtenus par spectroscopie Raman, il ressort que la bande présente sur les spectres Raman vers 1400 – 1500 cm^{-1}, caractéristique des unités BO_3 et d'intensité constante avec $[TR_2O_3]$ (Figure 10 (a)), n'apporte aucun renseignement, même qualitatif, sur l'évolution de la quantité d'unités BO_3 présentes au sein du verre.

	% unités BO_3	% unités BO_4
Nd0	42 %	58 %
(La-Nd)16	62 %	38 %
(La-Nd)30	80 %	20 %

Tableau 7. Proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 présentes au sein des verres (La-Nd)0, (La-Nd)16 et (La-Nd)30, obtenues par simulation des spectres RMN ^{11}B correspondants. Incertitude de la déconvolution estimée à 5 %.

Le verre Nd0 sans terres rares, qui possède un large excès de compensateurs de charge par rapport à l'aluminium et au bore (environ 15,0 % mol. Na_2O et 6,6 % CaO pour 3,2 % Al_2O_3 et 9,3 % B_2O_3) ne présente toutefois pas une proportion d'unités BO_4 très importante, comparé à certains systèmes du type SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3[30]. Toutefois, il a précédemment été montré (Chapitre 5 / III / B / 1.2) que l'ajout simultané d'oxyde d'alcalino-terreux pouvait fortement augmenter le taux de tr BO_3 au sein du verre, au détriment des unités Td BO_4 (sans avoir de répercussion sur les spectres RMN ^{27}Al)[30].

L'évolution des proportions BO_3 et BO_4 en fonction de $[TR_2O_3]$ sera discutée dans le paragraphe C.

B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique

1.1. Absorption optique à température ambiante (300 K) Comparaison des spectres réalisés à 300 K et à 10 K

L'ion Nd^{3+}, de configuration $4f^3$, présente un grand nombre de transitions entre son niveau fondamental $^4I_{9/2}$ et ses niveaux excités (cf. Annexe 4 et Figure 16 (a)). La dégénérescence du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ peut être partiellement levée par le champ cristallin en J + ½ = 9/2 + ½ = 5 doublets de Kramers. A température ambiante (300 K), l'équilibre thermique conduit à une occupation partielle des différents doublets (kT ≈ 210 cm^{-1} à 300 K). Pour chaque environnement du néodyme, il y aura donc à cette température plusieurs transitions vers un même niveau Stark excité (au maximum cinq) (Figure 16).

En enregistrant les spectres d'absorption optique à basse température (10 K), seul le doublet de Kramers de plus faible énergie est peuplé et les transitions observées sur les spectres d'absorption sont de ce fait exemptées des contributions thermiques précédentes (Figure 16). Ainsi, les spectres sont beaucoup plus simples et les changements d'allure des transitions sont directement corrélables à des modifications structurales au niveau de l'environnement de la terre rare.

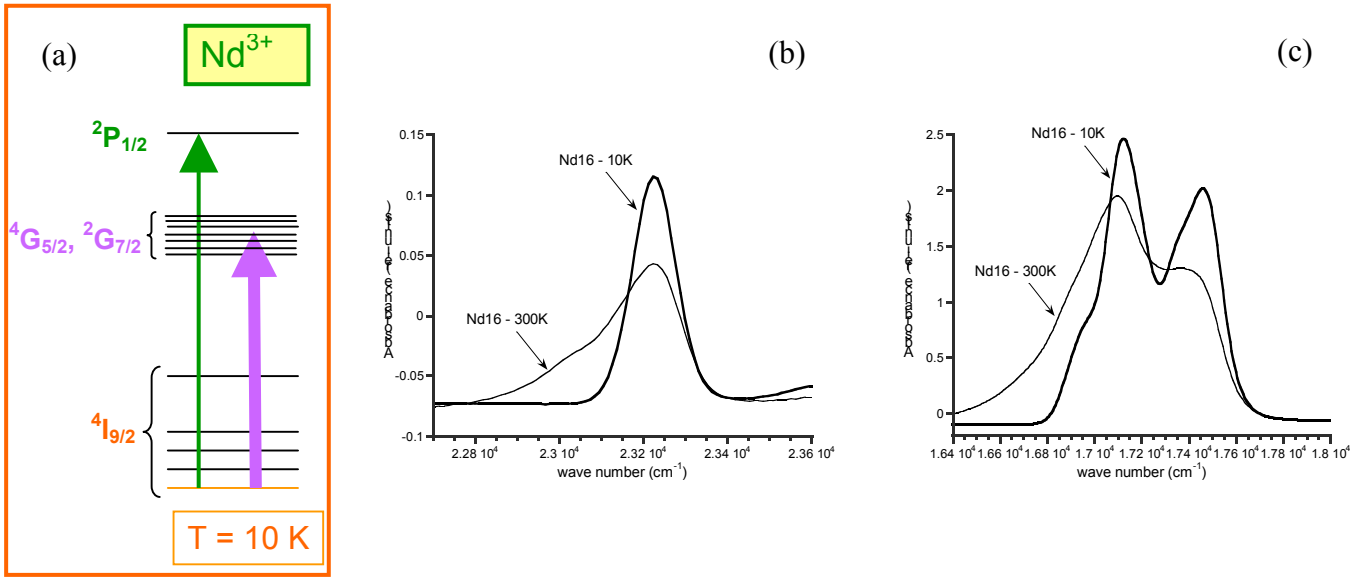


Figure 16. (a) Schéma simplifié des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+}. (b) Comparaison de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (c) $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans le verre de base Nd16 réalisé à température ambiante (300 K) et à basse température (10 K).

1.2. Absorption optique à basse température (~ 10 K)

Au sein des verres de la série Ndx, l'aspect des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ n'évolue pas avec $[Nd_2O_3]$ (Figure 17 (a)). Centrées à une valeur constante de 23 226 cm^{-1}, elles peuvent être simulées à l'aide d'une seule gaussienne possédant une largeur à mi-hauteur constante, de 120 cm^{-1}. Ainsi, la covalence de la liaison Nd-O reste constante quelque soit la teneur en terres rares dans le verre AS et la distribution de sites de l'ion Nd^{3+} dans les différents verres reste constante au sein des différents verres de la série. Par ailleurs, d'après ces résultats, très proches de ceux obtenus pour les verres silicates alcalins (hormis la largeur à mi-hauteur qui est légèrement plus faible pour ces derniers car le désordre y est moins

important, Tableau 2), il ressort que le néodyme possède dans les verres Ndx une covalence de liaison Nd-O proche de celle qu'il a dans les zones dépolymérisées des verres silicates alcalins.

En revanche, l'aspect des transitions hypersensibles évolue légèrement avec la teneur en terres rares dans le verre (Figure 17 (b)). A faible concentration en Nd_2O_3, des épaulements sont présents sur le flanc de plus faible énergie de la transition, traduisant le fait que la terre rare possède dans ce cas un environnement relativement dépolymérisé (spectre d'allure proche de ceux des verres où le néodyme est principalement localisé dans les zones dépolymérisées du verre[16-19], Figure 8 (b)). A mesure que [Nd_2O_3] augmente, la résolution de la transition diminue (élargissement de la bande) et les épaulements deviennent moins visibles. Ici encore, cette évolution peut à la fois être provoquée par une augmentation du désordre local autour des ions Nd^{3+} ou par une augmentation de la force de champ moyenne des cations (Na^+, Ca^{2+} et Nd^{3+}) (voir paragraphe I, verres silicates alcalins contenant 1 et 4 % mol. Nd_2O_3).

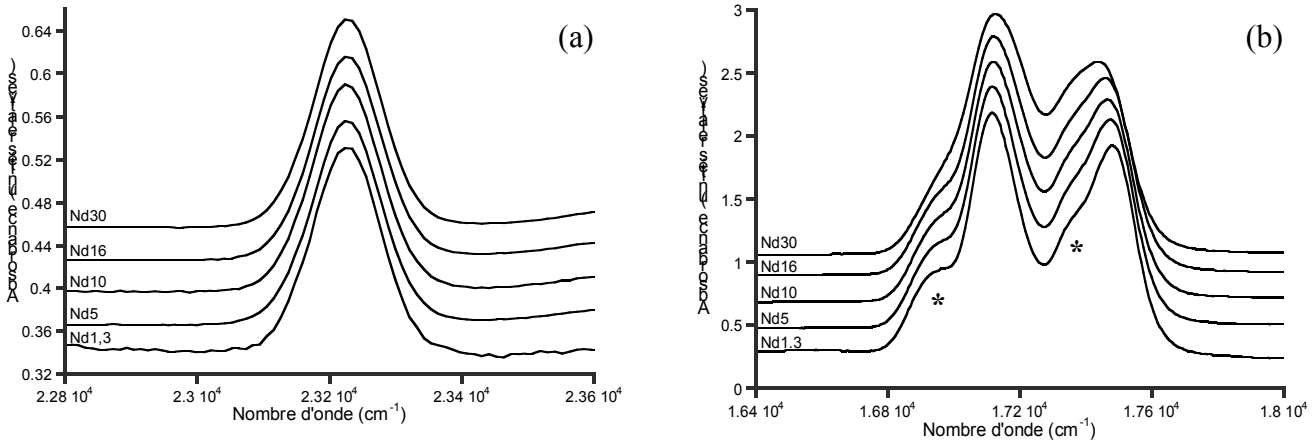


Figure 17. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série Ndx (x = 1,3, 5, 10, 16 et 30 % mass. Nd_2O_3). Spectres enregistrés à 10 K. Les intensités des maxima des pics ont été normalisées à une même valeur arbitraire. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Notons par ailleurs qu'il n'existe aucune ressemblance de ces spectres d'absorption (transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ notamment) avec le verre étalon métaborate de terre rare 3B1Nd (Figure 8 (g) et (h)), signifiant que, même pour les verres Ndx contenant de très faibles teneurs en terre rare, le néodyme ne semble pas adopter un environnement de type métaborate (voir paragraphe Discussion, application du modèle de Li aux verres Ndx).

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

L'intérêt d'étudier la série de verres Ndx par EXAFS est de pouvoir suivre directement l'évolution de l'environnement du néodyme en fonction de sa concentration et de pouvoir détecter d'éventuels phénomènes de clusterisation Nd-Nd, notamment pour les fortes [Nd_2O_3].

Les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ sont présentées Figure 18 (a). Une décroissance de l'intensité des contributions des premiers voisins du néodyme est observée avec l'augmentation de la teneur en néodyme dans le verre.

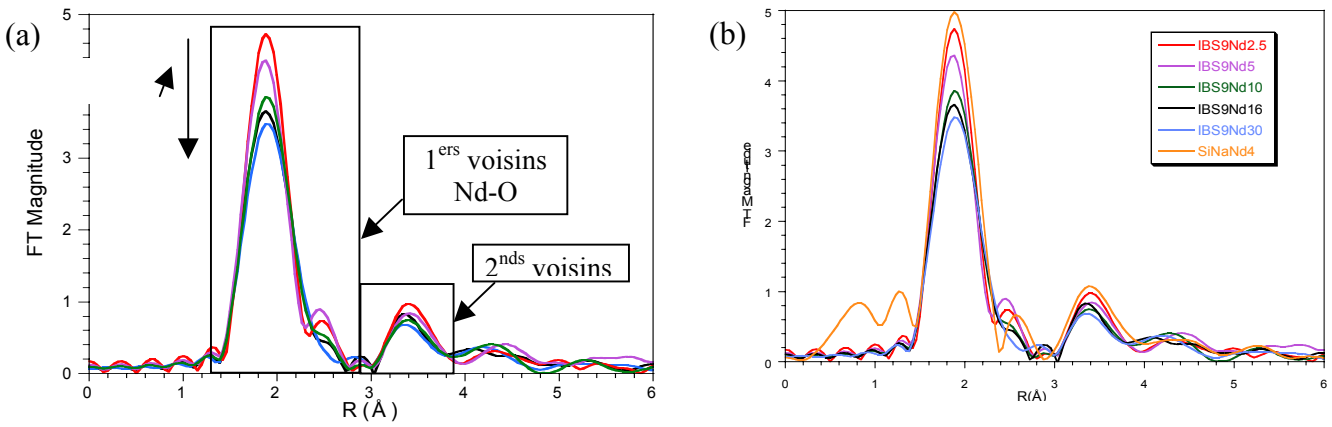


Figure 18. (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série Ndx (x = 2,5, 5, 10, 16 et 30 % mass. Nd_2O_3) enregistrés à 77 K. Les spectres présentés ici ont subi un traitement BRF (Back residual Filter) permettant d'ôter les contributions aux faibles R, dues au bruit (voir Annexe 5). (b) Comparaison des transformées de Fourier des verres Ndx et du verre étalon silicate alcalin SiNaNd4.

A l'issue de l'extraction et de la simulation successive de la première contribution Nd-O (1,46 – 2,70 Å) puis de la seconde Nd-2^{nds} voisins (2,70 – 3,73 Å), puis de l'ensemble des deux (1,46 – 3,73 Å) en simulant tous les verres simultanément, il apparaît que le néodyme est entouré de 8 ± 1 atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2,46 ± 0,03 Å dans l'ensemble des verres Ndx, avec une légère augmentation de la distance (Nd-O) quand [Nd_2O_3] augmente (Tableau 8). De plus, trois à quatre seconds voisins de nature silicium (et/ ou aluminium) et/ou sodium et/ou calcium se placent à une distance moyenne de 3,98 ± 0,03 Å des ions Nd^{3+}, sans évolution notable avec la teneur en terres rares dans le verre.

La nature de ces seconds voisins est à discuter. En effet, au sein des verres Ndx, le néodyme pourrait être entouré d'atomes de silicium, de bore, d'aluminium, de sodium, de calcium, de zirconium ou encore de néodyme.

Tout d'abord, le silicium et l'aluminium, voisins dans la classification périodique, ont un pouvoir de rétro-diffusion trop semblable pour être distingués par EXAFS. Néanmoins, comme la teneur en alumine est très faible dans ces verres, il est proposé que le nombre d'atomes d'aluminium se plaçant au sein de la seconde sphère de coordination du néodyme soit négligeable.

En revanche, il n'est pas exclu que les atomes de bore, qui ont un numéro atomique trop faible pour être détectés par EXAFS, prennent part à l'environnement du néodyme (voir paragraphe C). Toutefois, il apparaît que les spectres EXAFS des verres étalons borates sont très différents de ceux des verres Ndx, ce qui tend à prouver que l'environnement du néodyme dans les verres Ndx n'est pas celui qu'il a dans le verres borates alcalins ou métaborate de terre rare.

D'autre part, des tests ont été réalisés avec des seconds voisins néodyme (simulant la présence de clusters Nd-O-Nd au sein des verres). Les résultats obtenus sont médiocres (résidus de simulation importants, facteur de Debye-Waller très élevé, ce qui est caractéristique d'un mauvais affinement). Ceci signifie qu'a priori, il n'existe pas de clusters Nd-O-Nd à moins de 4 Å (limite de détection de l'EXAFS) au sein des verres Ndx, même pour les plus fortes teneurs en néodyme. Ce résultat a également été confirmé en comparant les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k\chi(k)$, $k^2\chi(k)$ et $k^3\chi(k)$ des deux contributions Nd-O et Nd-2^{nds} voisins du verre Nd30 contenant la teneur en Nd_2O_3 la plus élevée des verres Ndx (Figure 19). En augmentant l'indice n de k du spectre EXAFS $k^n\chi(k)$, les atomes possédant une contribution EXAFS importante en fin de spectre, c'est-à-dire les atomes de fort numéro atomique, sont privilégiés. Si la contribution Nd-2^{nds} voisins est due à un atome de fort Z (comme dans la phase

cristalline Nd_2O_3), il est attendu que son intensité sur la transformée de Fourier augmente en augmentant l'indice n. Dans le cas présent, l'intensité des deux contributions reste inchangée avec n, signifiant que la contribution Nd-2^{nds} voisins n'est pas due à un atome lourd (Figure 19). Ceci prouve également qu'il n'existe pas une ségrégation des atomes de zirconium autour du néodyme (cela étant peu probable vu la faible [ZrO_2]).

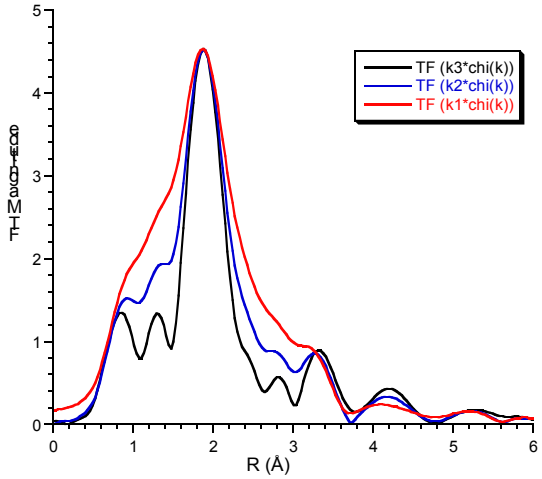


Figure 19. Comparaison des transformées de Fourier des spectres EXAFS kχ(k), k$^2\chi$(k) et k$^3\chi$(k) des deux contributions Nd-O et Nd-2^{nds} voisins du verre Nd30 (contenant la teneur en Nd_2O_3 la plus élevée des verres Ndx). Cette figure a été réalisée à l'aide d'un logiciel différent de celui utilisé pour les extractions des oscillations EXAFS (logiciel WINXAS).

Enfin, l'allure de la contribution Nd-2^{nds} voisins des verres Ndx et les résultats des simulations sont très comparables à ceux obtenus pour les verres étalons silicates alcalins (également d'après les résultats d'optique) (Figure 18 (b)). En effet, par rapport aux verres SiNaNd1 et SiNaNd4, les ressemblances d'environnement de la terre rare sont frappantes : nombre de seconds voisins identique (de nature silicium et/ou sodium) et même distance Nd-2^{nds} voisins d'environ 4 Å. Les seules différences entre les deux systèmes proviennent uniquement de la composition des verres. En effet, d'une part, la distance Nd-O est plus courte dans les verres étalons (2,41 Å) que dans les verres Ndx (2,46 Å en moyenne). D'autre part, le désordre statistique (associé au facteur de Debye-Waller) est plus important au sein des verres Ndx qu'au sein des verres étalons. Ces différences sont probablement dues au fait que le nombre d'éléments est plus restreint au sein des verres silicates alcalins et que le nombre d'environnements possibles pour les ions Nd^{3+} est dans ce cas plus limité. De plus, il est fortement envisagé que des atomes de bore soient localisés dans l'environnement de la terre rare au sein des verres Ndx (voir paragraphe Discussion), augmentant également le désordre local au sein de la deuxième sphère de coordination du néodyme.

Par ailleurs, il apparaît que le désordre statistique au sein de la première sphère de coordination du néodyme, traduit par le facteur de Debye-Waller σ^2 et les cumulants C_3 et C_4, augmente fortement avec la teneur en terres rares (σ^2 reste constant, C_3 augmente (déviation asymétrique aux grands R par rapport à une distribution gaussienne de distance) et C_4 diminue (affaissement symétrique par rapport à la forme gaussienne)). Cette évolution est responsable de la diminution d'intensité (et de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur) observée sur les transformées de Fourier des spectres EXAFS (Figure 18).

		Verres Ndx				
		Nd2,5	*Nd5*	*Nd10*	*Nd16*	*Nd30*
Nd-O	**N**	**8,1**	**8,5**	**7,7**	**8,0**	**7,8**
	R (Å)	**2,44 (1)**	**2,45 (2)**	**2,47 (1)**	**2,46 (1)**	**2,48 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,020 (2)	0,022 (3)	0,020 (1)	0,021 (1)	0,021 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	12 (3)	14 (6)	16 (3)	13 (2)	17 (1)
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	41 (9)	40 (2)	28 (7)	28 (5)	29 (3)
Nd-Si/Al	**N**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**3,5**
	R (Å)	**3,98 (3)**	**3,98 (6)**	**3,99 (2)**	**3,98 (2)**	**3,99 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,011 (5)	0,013 (9)	0,014 (3)	0,013 (2)	0,014 (1)

Tableau 8. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres Ndx (x = 2,5, 5, 10, 16 et 30 % mass. Nd_2O_3) avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Tous les verres de la série ont été simulés ensemble pour une plus grande cohésion des résultats, avec des valeurs de E_0 égales pour tous les verres, à la valeur de 10,2 ± 0,2 eV pour Nd-O et de 12,6 ± 0,5 eV pour la deuxième contribution (voir Annexe 5). Le résidu de fit global des verres Ndx est de 0,3 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

C. Discussion

Dans l'ensemble des verres Ndx (ou (La-Nd)x), les ions Al^{3+} sont uniquement présents en coordinence 4, sous forme de Td $[AlO_4]^-$. Les modificateurs de charge Na^+ et Ca^{2+}, présents en suffisamment grande concentration, peuvent assurer la compensation de charge de toutes ces entités aluminate.

1. Verre Nd0 sans terres rares

En considérant que les oxydes modificateurs (Na_2O + CaO) du verre Nd0 sont localisés en priorité dans l'entourage des ions aluminium avant de transformer les unités BO_3 en Td BO_4[30], il est possible de proposer une nouvelle expression du rapport R' du modèle de Bray (avec K = $[SiO_2]$ / $[B_2O_3]$)[14,31,32] : R' = ($[Na_2O]$ + [CaO] – $[Al_2O_3]$) / $[B_2O_3]$.

Pour le verre Nd0, les valeurs de R' et de K sont respectivement égales à 1,98 et 6,91. Dans ce cas, si on considère l'évolution de N_4 (% BO_4) en fonction des valeurs de R et de K (données pour des verres du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O[32], Chapitre 5, Figure 23), N_4 devrait être proche de 80 %. Or dans ce verre, d'après nos résultats de RMN ^{11}B, il apparaît que le nombre d'unités BO_4 n'est que de l'ordre de 60 %. Cette différence peut être attribuée à deux phénomènes. Premièrement, le verre Nd0 contient du calcium (6,5 % mol. CaO). Or, dans le Chapitre 5 / III / B, Figure 30, il a été montré que le calcium transforme moins d'unités $BO_3 \rightarrow BO_4$ qu'un alcalin (fonction de sa force de champ)[30,33]. Deuxièmement, le verre Nd0 contient également de l'alumine (~ 3,2 % mol. Al_2O_3) et des études réalisées sur le système sans terres rares SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 ont montré que l'ajout d'alumine dans le système augmente la compétition entre le bore et le silicium face aux modificateurs de réseau (Chapitre 5, Figure 29)[34].

Egalement, d'après cette courbe (Chapitre 5, Figure 23) et d'après le modèle de Bray, les valeurs de R' et de K du verre Nd0 correspondent à un domaine de composition où 0,5 + K/16 < R' < 0,5 + K/4, au sein duquel il est proposé qu'un taux maximum d'unités BO_4 a été formé. Le verre ne devrait donc être constitué, selon ce modèle, que de groupements diborate, reedmergnerite et danburite avec des NBO en formation au sein des Td SiO_4.

Dans le but de quantifier le nombre de NBO formés au sein du verre Nd0 et par là même de recouper les résultats expérimentaux de RMN ^{11}B et ^{29}Si obtenus, deux calculs peuvent être effectués.

- D'après les résultats de RMN ^{29}Si, il apparaît que le verre Nd0 contient : 36 % de Td SiO_4 Q^4, 47 % de Q^3 et 17 % de Q^2, soit :

$$(47/100 + 2*17/100)*[SiO_2] / (2\ [SiO_2] + 3\ [B_2O_3] + 3\ [Al_2O_3] + [Na_2O] + [CaO] + 2\ [ZrO_2])*100 \approx$$

27 ± 5 % de NBO dans le verre Nd0.

- Il est également possible d'estimer le nombre de NBO en considérant que l'alumine « attire » préférentiellement les ions modificateurs dans son entourage et que la proportion des Td BO_4 formés au sein du verre est $N_4*[B_2O_3]_{total}$. La valeur de N_4 est obtenue d'après les résultats de RMN ^{11}B (N_4 = 58 % pour le verre Nd0) :

$$NBO = 2\ ([Na_2O] + [CaO] - [Al_2O_3] - N_4*[B_2O_3]) / (2\ [SiO_2] + 3\ [B_2O_3] + 3\ [Al_2O_3] + [Na_2O] + [CaO] + 2\ [ZrO_2])*100 \approx$$

14 ± 0,5 % de NBO pour le verre Nd0.

Ces deux résultats ne sont pas en accord. Toutefois, étant donné le manque de résolution de ces signaux RMN ^{29}Si (Figure 13), la proportion d'unités Q^2 pourrait être surestimée, d'autant qu'un faible écart de déconvolution amènerait à un fort écart du nombre de NBO. Egalement dans nos verres, il existe un grand nombre d'éléments, qui pourraient être à l'origine de différents types de liaisons (Si-O-B, Si-O-Ca, Si-O-Nd...) conduisant à des déplacements chimiques du silicium légèrement différents et ajoutant encore à la difficulté de la déconvolution.

D'autre part, concernant le deuxième calcul, il apparaît, d'après la littérature[35], que les ions Na^+ et Ca^{2+} ont des environnements assez différents dans les verres aluminoborosilicates. En effet, alors que l'ion Na^+ pourrait agir en tant que compensateur de charge, uniquement associé à des BO, il apparaît que l'ion Ca^{2+} conserve généralement des NBO dans son environnement. Il est donc envisageable qu'au sein du verre Nd0, les ions Ca^{2+} puissent jouer à la fois le rôle de compensateur de charge et également celui de formateur de NBO dans son entourage, et que, de ce fait, le nombre de NBO estimé par le deuxième calcul soit sous-évalué.

L'ensemble de ces données confirme cependant le fait que le verre Nd0 est relativement dépolymérisé et il est attendu que la terre rare s'insère aisément au sein de ce réseau vitreux.

2. *Modifications induites sur la structure du verre par ajout de terres rares*

L'ajout de terres rares provoque d'importantes modifications au niveau de la *structure du réseau* vitreux. En effet, avec l'augmentation de $[TR_2O_3]$ dans le verre, une dépolymérisation du réseau vitreux intervient (spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si). Il semble donc que la **terre rare agit au sein du verre comme un modificateur de réseau**. Toutefois, le rapport BO_3 / BO_4 augmente fortement (RMN ^{11}B).

D'après la littérature[33], il apparaît que les ions modificateurs (alcalins et alcalino-terreux dans ce cas[33]) s'associent préférentiellement au silicium plutôt qu'au bore lorsque la force de champ de l'ion modificateur Z/a^2 augmente. Si l'on extrapole ceci à l'ion TR^{3+}, de force de champ plus élevée que les alcalins ou alcalino-terreux, il est fortement envisageable que les ions TR^{3+} soient localisés dans des sites silicatés. Cependant, comme leur solubilité dans la silice pure est très restreinte, il leur est nécessaire, pour faciliter leur insertion, de s'entourer localement d'ions Na^+ ou Ca^{2+}, qui vont former des NBO dans leur sphère de coordination. Cette association préférentielle des ions (Na^+ et Ca^{2+}) avec les ions TR^{3+} peut limiter le nombre d'ions modificateurs disponibles pour transformer les unités BO_3 en Td BO_4, ce qui pourrait expliquer le fait que N_4 diminue.

Notons par ailleurs qu'une telle évolution du rapport BO_3 / BO_4 en fonction du taux en terres rares dans le verre a déjà été observée dans la littérature dans des verres borosilicates de sodium et/ou de

lithium lors de l'ajout de teneurs croissantes en La_2O_3[36] et dans des verres aluminoborosilicates dérivés du verre nucléaire R7T7 lors de l'ajout de teneurs croissantes en La_2O_3[37].

3. *Modifications induites sur l'environnement de la terre rare*

Bien que l'ajout de terres rares provoque d'importantes évolutions au niveau de la *structure globale* du réseau vitreux (dépolymérisation du réseau vitreux et changement de coordinence des atomes de bore), *l'environnement du néodyme est quasiment indépendant de sa concentration*. En effet, il n'existe aucun changement de la coordinence du néodyme ou de la nature et du nombre de seconds voisins ou encore de la covalence de la liaison Nd-O avec [Nd_2O_3]. Même pour les fortes teneurs en terres rares, aucune clusterisation TR – O – TR n'a été détectée à moins de 4 Å au sein des verres.

La seule évolution observée avec l'augmentation de la concentration en néodyme dans le verre est l'augmentation du désordre local au sein de la première sphère de coordination de la terre rare. Ceci est probablement provoqué par une légère augmentation de la distribution des sites des ions Nd^{3+} quand [Nd_2O_3] augmente, à la fois perceptible en EXAFS et en absorption optique à travers l'élargissement de la transition hypersensible. Toutefois, notons que cette évolution est modérée puisqu'elle ne conduit à aucune modification de la covalence de la liaison Nd-O.

Dans ces verres, le néodyme arrive donc à satisfaire son environnement et serait entouré d'une proportion significative de NBO (existence d'épaulements sur la transition hypersensible). La présence en EXAFS de seconds voisins de nature Si / Na / Ca confirme le fait que la terre rare semble s'insérer dans des zones relativement dépolymérisées du verre, du type silicate alcalin ou alcalino-terreux (il existe en effet une très forte ressemblance de l'environnement du néodyme dans les verres Ndx et dans les verres étalons silicates alcalins). Avec l'augmentation de la teneur en néodyme dans les verres Ndx, la proportion de ces zones dépolymérisées semble augmenter, avec un apport progressif d'ions modificateurs initialement localisés autour des atomes de bore. Toutefois, bien que ces différents résultats tendent à montrer que les ions Nd^{3+} dans des sites silicatés, la présence d'atomes de bore dans leur entourage (en seconds voisins de Nd) n'est pas exclue. Néanmoins, peu d'informations existent sur la localisation précise des atomes de bore dans le verre et dans l'environnement du néodyme (voir paragraphe V. Série (Si-B)Rx).

Par ailleurs, un lien peut éventuellement être établi entre la structure des verres Ndx et l'augmentation de la tendance à la cristallisation de la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ avec la teneur en terres rares. En effet, en augmentant la teneur en néodyme dans les verres, la terre rare a de plus en plus de difficultés à satisfaire son environnement (de plus en plus de difficultés à s'entourer de NBO). De ce fait, sa tendance à se séparer du mélange lors d'un traitement thermique augmente, en cristallisant sous forme d'une phase riche en terres rares et riche en silicium et calcium qui sont deux éléments faisant partie de son environnement. De plus, lorsque le taux en terres rares augmente dans le verre, la composition de celui-ci se rapproche de celle de la phase apatite. De ce fait, la force motrice de cristallisation de la phase apatite augmente, à l'origine d'une plus grande vitesse de nucléation et de croissance.

La question de savoir pourquoi la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ ne contient pas de sodium et/ou de bore, qui sont vraisemblablement deux autres éléments localisés dans l'entourage du néodyme, reste posée (voir paragraphe VI, Verre sans calcium) et des études complémentaires restent à mener.

4. Considérations sur le modèle de Li et la structure des verres Ndx

Le modèle de Li a été présenté au Chapitre 5 / III / B. Pour rappel, les auteurs proposent qu'il existe dans tous leurs verres aluminoborosilicatés contenant des terres rares, une séparation de phases à l'échelle sub-microscopique entre des zones riches en bore et des zones riches en silicium : les ions TR^{3+} seraient tout d'abord localisées dans les zones borates, puis dans un second temps, dans les zones silicatées du verre. Dans les verres Ndx, il semble cependant que ce modèle ne s'applique pas à nos verres, et ce, pour plusieurs raisons :

- En spectroscopie Raman, tous les verres de la série Ndx présentent une bande vers 1400 – 1500 cm^{-1}, caractéristique de la présence d'unités BO_3 dans l'ensemble des verres, alors que d'après les spectres Raman de Li et al.[1], cette bande est absente du spectre pour leur verre de base sans terres rares. Ils estiment donc que ce verre sans terres rares n'est constitué que d'unités tétraédriques BO_4. L'apparition d'une bande vers 1400 – 1500 cm^{-1}, coïncidant avec l'introduction de terres rares dans le verre, est attribuée selon ces auteurs[1] à la formation d'unités métaborate de terre rare (2 BO_3 : 1 Nd : 1 BO_4) dans le verre.

- D'autre part, par RMN ^{11}B, l'augmentation du rapport BO_3 / BO_4 est linéaire avec [Nd_2O_3] dans notre cas (Figure 15). Si la terre rare était localisée tout d'abord dans des zones borates du verre en adoptant un environnement de type métaborate 1 BO_4 : 1 TR : 2 BO_3, le rapport BO_3 / BO_4 devrait d'abord augmenter avec [Nd_2O_3] jusqu'à atteindre la valeur 2 / 1 (saturation des zones métaborate) puis rester constant par ajout supplémentaire de terre rare dans le verre (selon le modèle de Li, l'excédent de terres rares serait alors localisé dans les zones silicatées du verre).

- Par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme, il apparaît que l'environnement du néodyme dans les verres Ndx est très proche de celui qu'il a dans les verres étalons silicates alcalins et très différent de celui du verre métaborate de terre rare. De plus, si le modèle de Li était valable dans les verres Ndx, l'allure de la contribution des seconds voisins aurait dû évoluer. En effet, en considérant la terre rare dans un environnement boraté, la contribution Nd-2^{nds} voisins aurait été très peu intense (à cause du fait que le bore est difficilement détectable par EXAFS) à la différence de la contribution Nd-2^{nds} voisins dans un environnement silicaté (Figure 18).

- Par absorption optique à basse température, il a également été montré de fortes ressemblances entre les environnements de Nd dans les verres Ndx et dans les verres étalons silicates alcalins ainsi que de fortes différences avec le verre métaborate de terre rare. De plus, en considérant le modèle de Li, la covalence de la liaison Nd-O aurait due être modifiée avec l'ajout de terres rares dans le système, et la largeur à mi-hauteur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ augmenter à partir du moment où le néodyme est présent à la fois attendu dans les zones boratées et silicatées du verre. Enfin, l'allure de la transition hypersensible aurait due être totalement différente en fonction de [Nd_2O_3]. En effet, si l'environnement de la terre rare était boraté à faible [Nd_2O_3], les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition auraient du être beaucoup moins marqués qu'ils ne le sont sur nos spectres, et augmenter en intensité à plus forte [Nd_2O_3], ce qui n'est pas le cas.

Toutefois, par rapport aux systèmes étudiés par Li et ses collaborateurs[1], notons que nos verres contiennent deux éléments supplémentaires : du calcium et du zirconium. Ces éléments pourraient être à l'origine des différences structurales observées.

En effet, la force de champ du calcium est plus élevée que celle du sodium. Cela pourrait conduire, comme cela a été vu dans la littérature[33], à une proportion de Td BO_4 plus faible et donc à une plus grande quantité d'ions Ca^{2+} disponibles pour couper des liaisons Si-O-Si, facilitant ainsi l'accueil des terres rares dans des sites silicatés plutôt que dans des environnements de type métaborate.

Egalement, la présence du zirconium, bien qu'introduit dans les verres Ndx en faibles proportions, peut conduire à la formation de NBO, augmentant de surcroît l'accueil des terres rares dans les zones dépolymérisées du verre.

De plus amples études sur les rôles respectifs du calcium et du zirconium dans le verre seraient nécessaires afin de mieux comprendre ces différences.

III. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À CARACTÈRE PERALCALIN / PERALUMINEUX VARIABLE : SÉRIE (Na-Al)Rx

Le but de la série et le détail des compositions des verres ont été présentés au Chapitre 3 / III / B. Rappelons toutefois que les verres contiennent une teneur quasiment constante en terres rares d'environ 16 % massiques et un rapport R = ([Na_2O] + [CaO]) / ([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]) variable.

A. Informations sur la structure des verres (Na-Al)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

1. *Spectroscopie Raman*

Par spectroscopie Raman, à mesure que le rapport R = ([Na_2O] + [CaO]) / ([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]) diminue, c'est-à-dire que le taux en alumine augmente, un déplacement de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est observé vers les basses fréquences, avec l'émergence d'une bande vers 990 cm^{-1} (Figure 20 (a)), comme dans le cas du verre étalon SiAlNd (Figure 2). Ceci est également en accord avec les résultats obtenus sur des verres du système SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O contenant des rapports Al / Si croissants[38] (Chapitre 5 / I / D). Ce déplacement vers les basses fréquences serait dû au couplage (Si, Al) au sein du verre et à la diminution de la constante de force résultant de l'affaiblissement des liaisons T – O (T = Si, Al) à mesure que le taux en aluminium augmente[7,38].

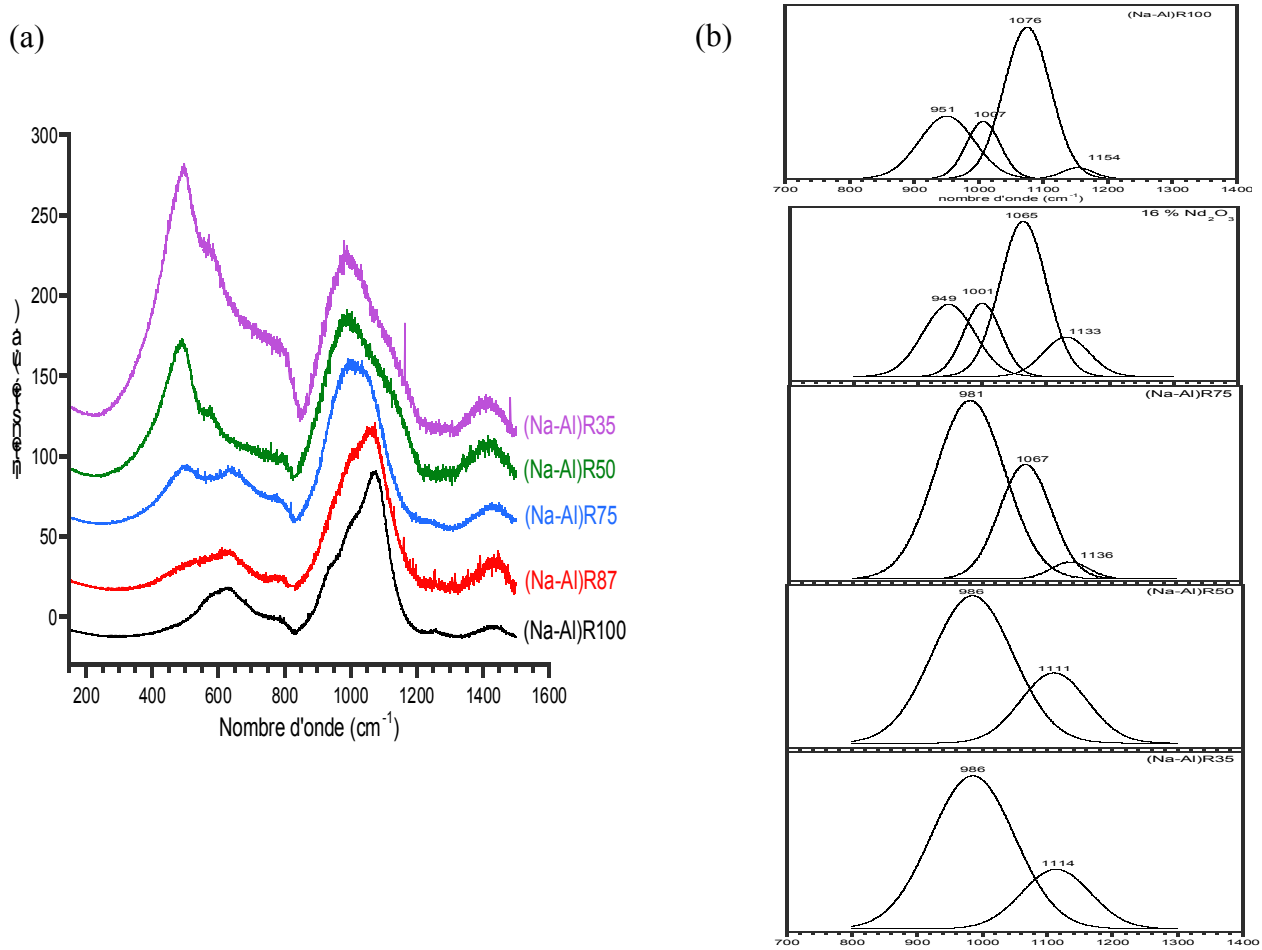


Figure 20. (a) Spectres Raman des verres (Na-Al)Rx après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5), (b) Déconvolution des spectres Raman sur la zone [800 – 1250] cm^{-1}. Rappelons que le verre (Na-Al)R87 est le verre Nd16.

Egalement, à mesure que le caractère peralumineux du verre se renforce (verres (Na-Al)R50 et R35), une bande située vers 1100 cm^{-1} apparaît (Figure 20 (b)), attribuable à la présence d'unités SiO_4 Q^4 au sein de ces verres (explication donnée à la fin du paragraphe suivant *2.*).

2. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

2.1. RMN ^{29}Si

Les spectres RMN ^{29}Si des verres (Na-Al)R87 (= Nd16), (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 préparés avec une majorité de lanthane comme terre rare sont présentés Figure 21 (a). Les spectres des verres (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35, très similaires, possèdent un déplacement chimique situé vers des valeurs plus négatives par rapport au verre (Na-Al)R87, traduisant le fait que les deux verres mixte et peralumineux R50 et R35 sont plus polymérisés que le verre de base R87. Les résultats de la déconvolution des signaux, présentés Figure 21 (b) et Tableau 9, le confirment puisque dans ces verres, l'unité silicatée majoritaire est le tétraèdre totalement polymérisé SiO_4 Q^4 et la proportion de Td SiO_4 Q^2 est nulle. Toutefois, notons que dans ces deux verres, il existe plus de 30 % d'unités SiO_4 Q^3 contenant un NBO par tétraèdre (voir le paragraphe de discussion).

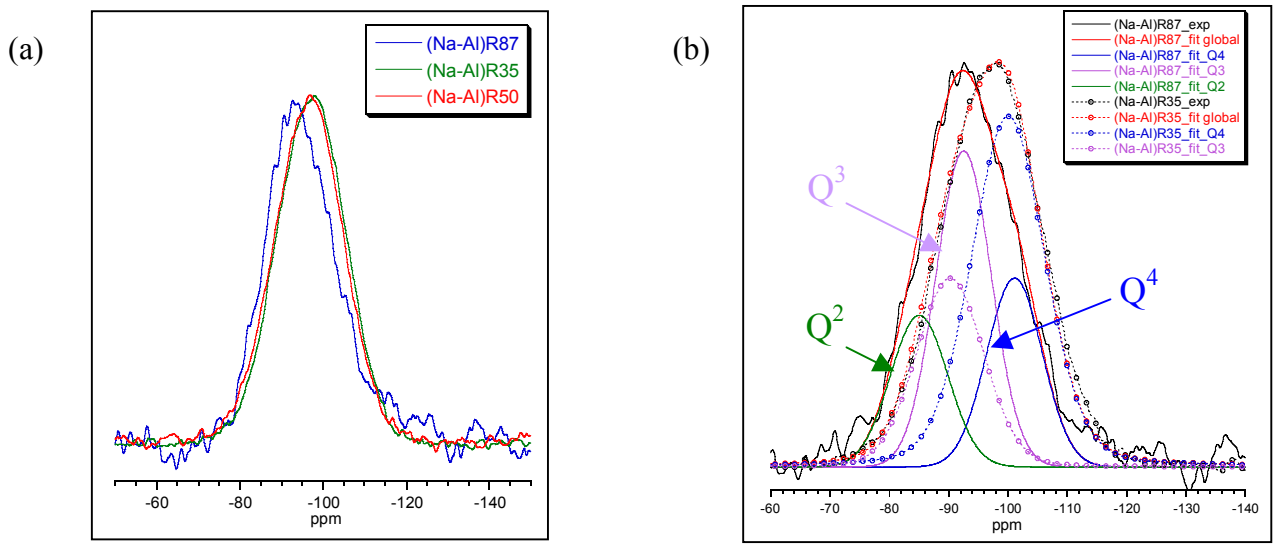


Figure 21. (a) Spectres RMN ^{29}Si des verres (Na-Al)R87, R50 et R35 contenant 16 % mass de terres rares, (b) Déconvolution des signaux RMN ^{29}Si des verres (Na-Al)R87 et (Na-Al)R35.

	SiO_4 Q^4	SiO_4 Q^3	SiO_4 Q^2
(Na-Al)R87	28 % (- 101 ppm)	48 % (- 93 ppm)	24 % (- 85 ppm)
(Na-Al)R50	64 % (- 100 ppm)	36 % (- 90 ppm)	-
(Na-Al)R35	68 % (- 100 ppm)	32 % (- 90 ppm)	-

Tableau 9. Déplacements chimiques (entre parenthèses) et proportions relatives des différentes contributions SiO_4 Q^n des verres (Na-Al)R87, (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 obtenus par simulation des spectres RMN ^{29}Si à l'aide du programme dmfit. Incertitude de la déconvolution estimée à 10 %.

Il est important de souligner que dans les verres peralumineux, la teneur en alumine est très élevée et le nombre de liaisons Si-O-Al probablement beaucoup plus important qu'au sein des verres peralcalins. C'est pourquoi les valeurs de δ des Td SiO_4 Q^n sont légèrement déplacées dans ce cas vers les valeurs moins négatives de ppm par rapport aux valeurs correspondantes pour le verre peralcalin, comme le montre la Figure 5.

2.2. RMN ^{27}Al

Les spectres RMN ^{27}Al des verres (Na-Al)R87 (= Nd16), (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 préparés avec une majorité de lanthane comme terre rare sont présentés Figure 22 (a). A mesure que le verre devient peralumineux, le signal RMN s'élargit de façon asymétrique, sur le flanc des plus faibles valeurs de déplacement chimique. Cet élargissement pourrait être provoqué soit par l'apparition d'une faible proportion d'ions Al^{3+} en coordinence 5 au sein des verres peralumineux, soit par un élargissement de la distribution de sites des ions Al^{3+} en coordinence 4. Pour discriminer ces deux hypothèses, une étude du verre peralumineux (Na-Al)R35 a été réalisée par RMN ^{27}Al MQMAS de manière à visualiser sur un spectre à deux dimensions la coordinence des ions Al^{3+} dans ce verre (formation de tâches distinctes pour les différentes coordinations de l'aluminium) (Figure 22 (b)). Le spectre obtenu n'est constitué que d'une large tâche, attribuable aux ions Al^{3+} en coordinence 4. Il apparaît donc que les ions Al^{3+} sont uniquement présents en coordinence 4 dans tous les verres de la série (Na-Al)Rx et que dans le cas particulier des verres peralumineux, la distribution des sites des ions Al^{3+} est plus large (cf. EXAFS au seuil L_{III} du néodyme de ces verres).

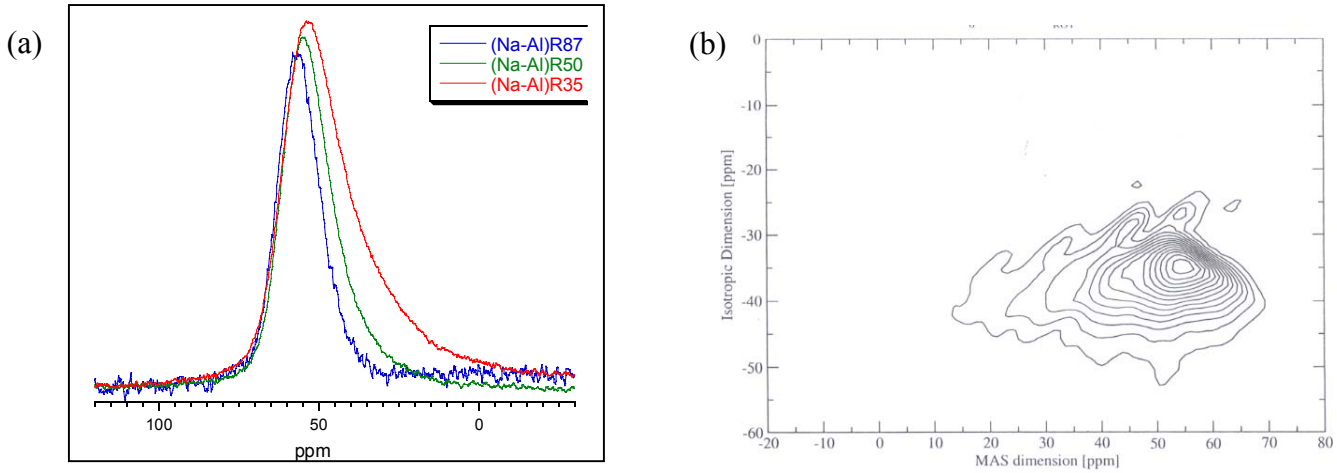


Figure 22. (a) Spectres RMN ^{27}Al des verres (Na-Al)R87, R50 et R35 contenant 16 % mass de terres rares, (b) Spectre RMN MQMAS ^{27}Al du verre (Na-Al)R35 (B_0 = 11,75 T, $\nu_{rotation}$ = 15 kHz).

2.3. RMN ^{11}B

Les spectres RMN ^{11}B des verres (Na-Al)R100, (Na-Al)R87 (= Nd16), (Na-Al)R50 et (Na-Al)R35 sont très différents en fonction de la nature peralcaline ou peralumineuse des verres (Figure 23). En effet, alors que les verres peralcalins présentent, comme les verres de la série Ndx (tous peralcalins), une contribution due aux triangles BO_3 (forme quadrupolaire) *et* une contribution due aux Td BO_4 (forme gaussienne), les spectres des verres peralumineux ne sont constitués que d'une seule contribution, due aux triangles BO_3. Les résultats des déconvolutions des différents spectres en contributions BO_3 et BO_4 le confirment (Tableau 10).

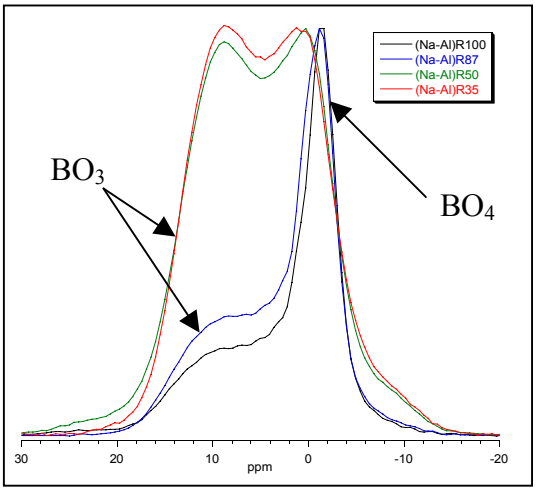


Figure 23. Spectres RMN ^{11}B des verres (Na-Al)R100, R87, R50 et R35 contenant 16 % mass de terres rares.

	% unités BO_3	% unités BO_4
(Na-Al)R100	57 %	43 %
(Na-Al)R87	62 %	38 %
(Na-Al)R50	94 %	6 %
(Na-Al)R35	~ 100 %	~ 0 %

Tableau 10. Proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 présentes au sein des verres (Na-Al)R100, R87, R50 et R35 contenant 16 % mass de (lanthane + ε néodyme), obtenues par simulation des spectres RMN ^{11}B correspondants. Incertitude de la déconvolution estimée à 5 %.

Au sein des verres peralcalins, les ions Al^{3+}, tous présents en coordinence 4 sous forme d'entités $[AlO_4]^-$, sont compensées par les modificateurs de réseau « traditionnels » Na^+ et Ca^{2+}. L'excès d'ions Na^+ et Ca^{2+} par rapport aux entités $[AlO_4]^-$ forme des Td BO_4 et des NBO au sein du verre.

Dans le cas des verres mixte R50 et peralumineux R35, il existe respectivement autant ou moins d'ions modificateurs de réseau (Na^+ et Ca^{2+}) que d'ions Al^{3+}. Il apparaît d'après les résultats de RMN ^{27}Al qu'une fraction des ions Al^{3+}, non compensée par les ions Na^+ et Ca^{2+}, adopte la même coordinence 4, probablement localisée autour d'autres cations (puisqu'il existe une augmentation de la distribution de sites des ions Al^{3+}) (voir paragraphe B).

B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique à basse température (~ 10 K)

Egalement dans l'environnement du néodyme, de fortes évolutions sont observées en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux des verres (Figure 24 (a) et (b)). En effet, d'une part, la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme évolue vers les plus hauts nombres d'onde à mesure que le caractère peralumineux du verre se renforce, corrélée à une forte diminution de la covalence Nd-O (cf. d(Nd-O) obtenue par EXAFS) (Tableau 11). Egalement, cette transition devient plus large lorsque les verres sont mixtes ou peralumineux (Tableau 11). Toutefois, notons qu'il est possible pour tous les verres de la série, même pour les verres R50 et R35, de simuler cette transition à l'aide d'une seule gaussienne (dont la largeur à mi-hauteur est indiquée dans le Tableau 11). Cette évolution signifie que la distribution des sites des ions Nd^{3+} s'élargit pour les verres peralumineux.

D'autre part, sur la transition hypersensible, il apparaît que les épaulements, fortement marqués dans le cas du verre le verre sans aluminium (Na-Al)R100, disparaissent très rapidement lorsque le caractère peralumineux du verre s'intensifie (Figure 24 (b)).

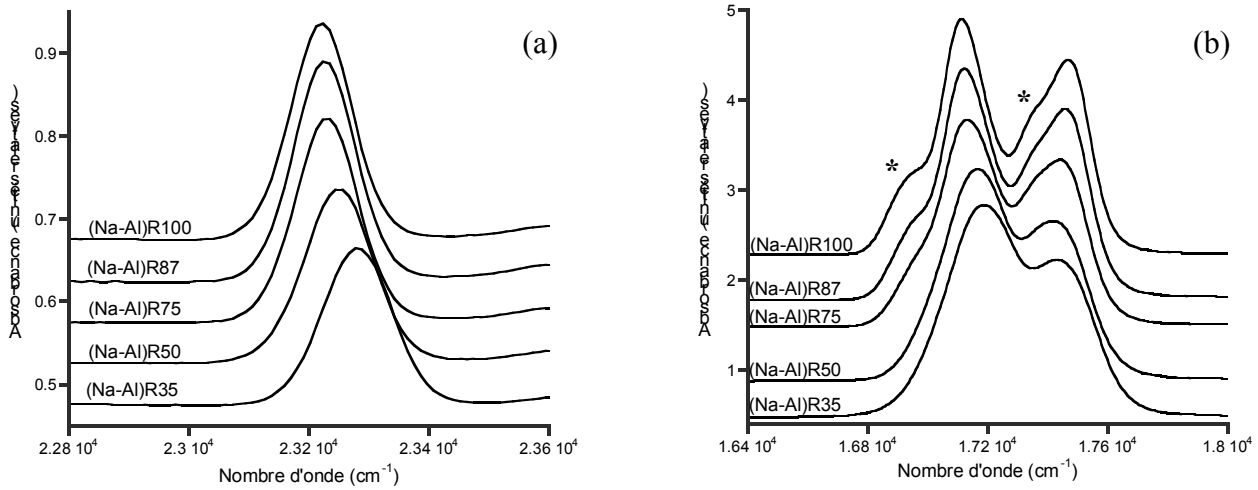


Figure 24. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Na-Al)Rx (x = 100, 87, 75, 50 et 35). Spectres enregistrés à 10 K. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Verre	Position en énergie (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
(Na-Al)R100	23 221	120
(Na-Al)R87	23 226	120
(Na-Al)R75	23 230	123
(Na-Al)R50	23 249	134
(Na-Al)R35	23 281	136

Tableau 11. Récapitulatif des positions en énergie et largeurs à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Na-Al)Rx.

Le verre peralumineux (Na-Al)R35 semble avoir une structure totalement différente de celles des verres peralcalins. Son spectre d'absorption a donc été comparé à ceux des verres étalons de manière à obtenir des renseignements sur l'organisation de son réseau vitreux et sur la nature de l'environnement du néodyme dans ce verre. Il apparaît ainsi que les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ du néodyme dans le verre R35 et dans les verres étalons métaborate de terre rare 3B1Nd et aluminosilicate de terre rare SiAlNd sont très proches. Toutefois, le néodyme ne peut adopter la structure métaborate de terre rare (2 BO_3 : 1 Nd : 1 BO_4) dans le verre R35 car d'après la RMN ^{11}B, la proportion d'unités tétraédriques BO_4 est nulle (Figure 25) (voir paragraphe C). Vraisemblablement, le fait que l'allure de la transition hypersensible du verre (Na-Al)R35 soit très similaire à celle des verres étalons aluminosilicate de terre rare SiAlNd et métaborate de terre rare 3B1Nd signifie que le néodyme possède un environnement aussi polymérisé qu'au sein des verres SiAlNd et 3B1Nd.

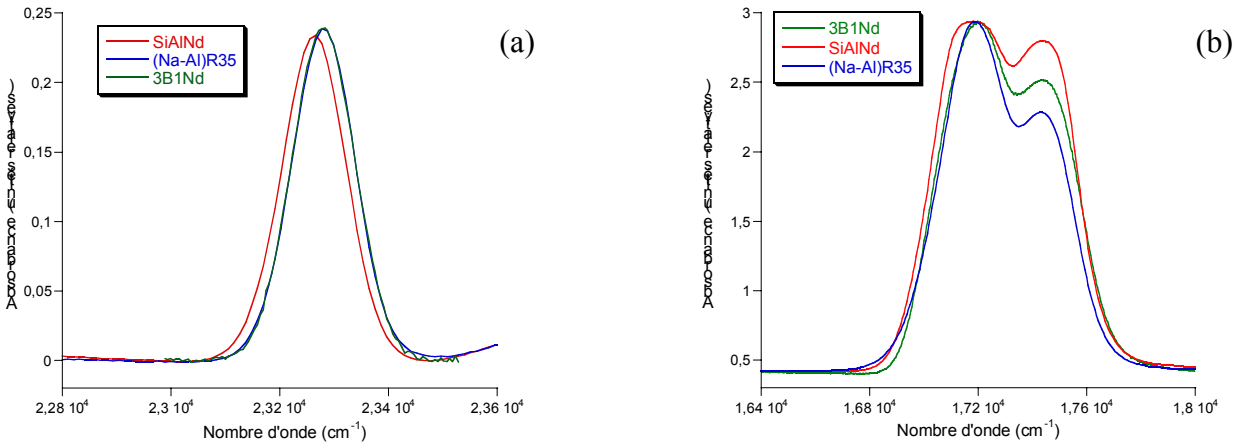


Figure 25. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres (Na-Al)R35, métaborate de terre rare 3B1Nd et aluminosilicate de terre rare SiAlNd.

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

Il est également possible de montrer par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme que d'importantes modifications structurales interviennent au sein des verres en fonction de leur caractère peralcalin ou peralumineux (Figure 26 (a)). En effet, alors que tous les spectres des verres peralcalins se ressemblent et ressemblent à ceux des verres de la série Ndx, les spectres des verres mixte (Na-Al)R50 et peralumineux (Na-Al)R35 présentent une seconde contribution Nd-2^{nds} voisins à plus faible R (Å) (signalée par la flèche noire sur la Figure 26 (a)). Les résultats des simulations des contributions premiers et seconds voisins du néodyme sont résumés au sein du Tableau 12.

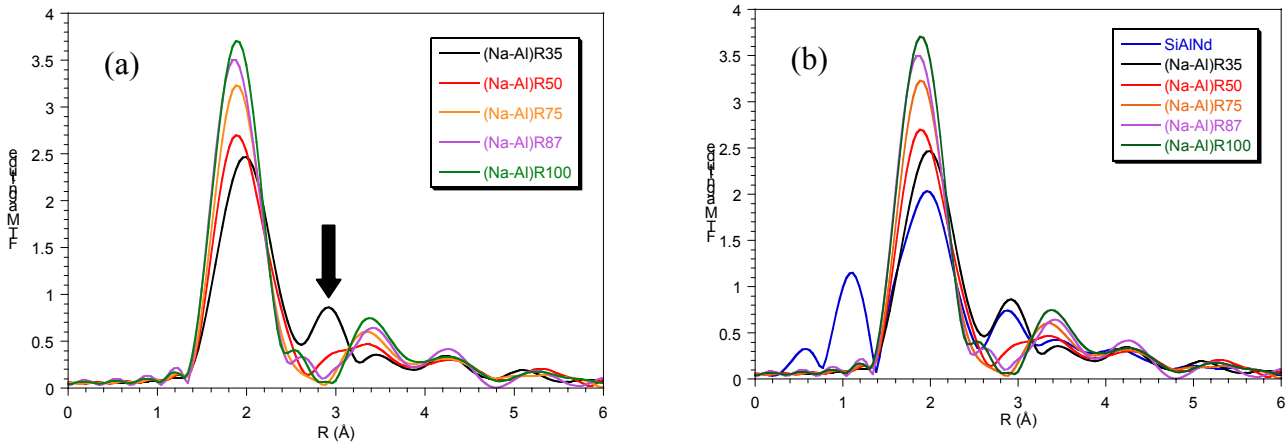


Figure 26. (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série (Na-Al)Rx enregistrés à 77 K. Les spectres présentés ici ont subi un traitement BRF (Back residual Filter) permettant d'ôter les contributions aux faibles R (voir Annexe 5). La flèche noire indique une contribution de seconds voisins supplémentaire pour le verre peralumineux (Na-Al)R35. (b) Comparaison des transformées de Fourier des verres (Na-Al)Rx et du verre étalon silicate alcalin SiAlNd (n'ayant pas subi de traitement BRF).

		Verres (Na-Al)Rx				
		R100	*R87*	*R75*	*R50*	*R35*
Nd-O	**N**	**7,5**	**8,0**	**7,7**	**7,5**	**7,3**
	R (Å)	**2,45 (1)**	**2,46 (1)**	**2,49 (1)**	**2,52 (1)**	**2,49 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,018 (1)	0,021 (1)	0,021 (1)	0,020 (1)	0,019 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	13 (1)	13 (2)	19 (3)	21 (3)	-
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	24 (4)	29 (5)	29 (9)	13 (8)	-
Nd-Si/Al	**N**	**-**	**-**	**-**	**0,6 (4)**	**1,7 (4)**
	R (Å)	**-**	**-**	**-**	**3,31**	**3,32 (1)**
	σ^2 (Å^2)	-	-	-	0,012 (6)	0,011 (4)
Nd-Si/Al	**N**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**2,9 (5)**	**2,1 (5)**
	R (Å)	**3,99 (3)**	**3,98 (3)**	**3,99 (3)**	**4,00 (2)**	**3,98 (2)**
	σ^2 (Å^2)	0,014 (6)	0,014 (5)	0,016 (5)	0,015	0,015

Tableau 12. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres (Na-Al)Rx (x = 100, 87, 75, 50 et 35) avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Les verres peralcalins ont été simulés ensemble, avec des valeurs de E_0 égales pour tous les verres, à la valeur de 10,2 ± 0,2 eV pour Nd-O et de 12,6 ± 0,5 eV pour les deuxièmes contributions (voir Annexe 5). Le résidu de fit global des verres (Na-Al)Rx est de 0,3 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

Il apparaît ainsi que dans les verres peralcalins ((Na-Al)R100, R87 et R75), le néodyme est toujours entouré de 8 ± 1 atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2,47 ± 0,03 Å et de trois à quatre seconds voisins silicium à une distance moyenne de 3,98 ± 0,03 Å sans changement notable entre les trois verres.

Au sein des verres peralumineux, la coordinence du néodyme n'évolue pas significativement mais la distance Nd-O augmente lorsque R diminue. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par absorption optique, à savoir que la covalence de la liaison Nd-O diminue lorsque le caractère peralumineux du verre s'intensifie. Egalement, une seconde contribution de seconds voisins intervient vers 3,30 ± 0,03 Å, marquée d'un épaulement entre 3 et 4 Å sur le spectre (Figure 26). Cet épaulement n'est pas un artefact comme on pourrait le croire sur les transformées de Fourier et la simulation de la seconde contribution doit être effectuée à l'aide de deux couches de seconds voisins (voir paragraphe I, verre étalon SiAlNd). Ces deux couches sont attribuables à des voisins de nature silicium ou aluminium. L'épaulement correspond aux seconds voisins silicium présents dans les verres peralcalins à 3,98 ± 0,03 Å. Quant à la contribution à 3,30 ± 0,03 Å, il est fortement probable qu'elle soit due à des atomes d'aluminium, vue leur forte concentration dans les verres peralumineux.

Pour confirmer cette hypothèse, une comparaison des transformées de Fourier des spectres EXAFS des verres (Na-Al)Rx et des verres étalons a été réalisée (Figure 26 (b)). Il apparaît que la contribution à 3,30 Å du verre (Na-Al)R35 est très semblable à la contribution Nd-2^{nds} voisins du verre aluminosilicate de terre rare. Or, dans ce verre, le néodyme joue le rôle de compensateur de charge des unités $[AlO_4]^-$. Son environnement est donc constitué d'une grande majorité d'ions aluminium (voir Chapitre 5 / I/ C).

C. Discussion

Les verres peralcalins ((Na-Al)R100, R87 et R75) (proches des verres de la série Ndx, également peralcalins) sont homogènes (aucune séparation de phase visible au MET pour le verre R87) et constitués, au niveau structural, de Td SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2, de triangles BO_3 et de Td $[BO_4]^-$ et également d'entités $[AlO_4]^-$ compensées toutes deux par Na^+ et Ca^{2+}. Au sein de ces verres, l'environnement du néodyme est relativement dépolymérisé (épaulements présents sur la transition hypersensible et teneurs élevées en unités Q^3 et Q^2) et composé d'atomes de silicium et/ou sodium et/ou calcium et probablement de bore.

Notons toutefois que le verre (Na-Al)R75 est plus polymérisé que le verre (Na-Al)R100 (en accord avec les évolutions de T_g, Chapitre 4) car il est plus riche en aluminium (plus faible proportion de NBO disponible pour satisfaire l'environnement de Nd, quasi-disparition des épaulements sur la transition hypersensible, covalence Nd-O plus faible et d(Nd-O) plus grande).

Lorsque le caractère peralumineux du verre s'intensifie (R diminue), d'importantes modifications interviennent à la fois au niveau de la structure du verre et au niveau de l'environnement de la terre rare. Il apparaît ainsi que le rapport BO_3 / BO_4 se rapproche de 100 %, la distribution des sites des ions Al^{3+} s'élargit et que le degré de polymérisation des verres augmente fortement (Td SiO_4 Q^4 devient l'espèce majoritaire au sein du verre). Egalement, au niveau de l'environnement du néodyme, il existe une forte diminution de la covalence (Nd-O) (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, optique), une forte augmentation de la distance (Nd-O) (EXAFS) et une disparition des épaulements sur la transition hypersensible. Ceci est dû au fait qu'en diminuant la valeur du rapport R, le nombre de modificateurs Na^+ et Ca^{2+} disponibles pour former des Td BO_4 ou des NBO dans les Td SiO_4 au sein de la matrice vitreuse et notamment dans l'environnement de la terre rare diminue fortement.

Toutefois, d'après les résultats de RMN ^{29}Si, il apparaît que les verres (Na-Al)R50 et R35 renferment plus de 30 % d'unités SiO_4 Q^3 (contenant 1 NBO / Td SiO_4). Sachant que le rapport R = ([Na_2O] + [CaO]) / ([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]) ≤ 50 %, on aurait pu s'attendre à ce que, dans ces verres, le nombre de NBO soit nul (absence d'une quantité suffisante d'ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} pour couper des liaisons Si-O-Si, ceux-ci compensant préférentiellement les entités $[AlO_4]^-$). Toutefois, dans ce cas, il n'y aurait plus d'ions modificateurs (Na^+ et Ca^{2+}) capables de former des NBO dans les Td SiO_4, rendant l'accueil de la terre rare très difficile.

En réalité, il est fortement vraisemblable que, au sein des verres peralumineux et même au sein du verre « mixte » (Na-Al)R50, une faible fraction des ions Nd^{3+} compense les entités $[AlO_4]^-$, permettant ainsi à une faible proportion d'ions Na^+ et Ca^{2+} de former des NBO au sein des Td SiO_4. La compensation de charges des entités $[AlO_4]^-$ étant assurée par les ions Nd^{3+}, Ca^{2+} et Na^+ présents en suffisamment grande quantité par rapport à l'alumine, les ions Al^{3+} restent en coordinence 4 au sein du verre.

Cependant, la structure précise des deux verres (Na-Al)R50 et R35 n'est pas établie, en particulier en ce qui concerne le rôle structural du bore.

Il pourrait être envisagé, d'après les résultats précédents, que la structure des réseaux vitreux (Na-Al)R50 et R35 soit proche. Toutefois, l'étude MET réalisée au Chapitre 4 contredit cette hypothèse. En effet, le verre (Na-Al)R50 présente une séparation de phase qui s'amplifie avec un traitement thermique, alors que le verre (Na-Al)R35 ne présente ni séparation de phase ni cristallisation, avant ou après traitements en température.

En ce qui concerne le verre (Na-Al)R50, la séparation de phases présente au sein du verre étant fortement comparable à celle présente dans les verres mixtes (R = 50 %) étudiés par Li et al. (d'après les clichés MET présentés au Chapitre 4 (verre (Na-Al)R50) et au Chapitre 5 (verres de Li et al.)), l'hypothèse pourrait être émise que le verre (Na-Al)R50 soit composé de zones métaborate de terres rares 2 BO_3 : 1 Nd : 1 BO_4 et de zones silicatées. D'après la RMN ^{11}B, le pourcentage d'atomes de bore en coordinence 4 est de 6 %, ce qui pourrait correspondre, suite à un petit calcul, à l'incorporation d'environ 15 % des ions néodyme dans une telle structure, ce qui paraît vraiment faible par rapport à la taille et à la proportion des billes sombres mises en évidence sur les clichés MET présentés au Chapitre 4. Il est donc fortement envisageable que le verre (Na-Al)R50 soit plutôt composé de zones silicates et borates d'une autre structure que métaborate, avec substitution des Td AlO_4 sur les sites du silicium (d'après le spectre

Raman, plus [Al_2O_3] augmente, plus la bande à 990 cm^{-1} devient prépondérante). Dans le but de comprendre le mode d'insertion de la terre rare dans ce verre, il serait intéressant de pouvoir accéder à une méthode EDX liée au MET (détermination de la composition des phases). Toutefois, si l'on estime que la proportion de zones silicatées dépolymérisées (grâce à la présence d'ions Na^+ et Ca^{2+}) permettant l'insertion des terres rares est trop restreinte, il est possible qu'une partie des ions Nd^{3+} soient localisés dans les zones borates du verre.

En revanche, pour le verre (Na-Al)R35, les ions Al^{3+}, présents en très forte proportion, sont susceptibles de favoriser la dissolution des ions Nd^{3+} dans le réseau vitreux (comme cela a déjà été vu dans la litérature[23]), réduisant de ce fait la tendance à la séparation de phases. Toutefois, dans ce verre, un grand nombre de points au niveau de la structure du verre reste en suspens (localisation des unités BO_3 dans le verre et dans l'environnement de la terre rare en partriculier).

Par ailleurs, l'évolution de la tendance des verres (Na-Al)Rx à cristalliser peut être reliée à la structure des verres. En effet, au sein du réseau vitreux, l'aluminium s'avère être prioritaire par rapport aux autres éléments formateurs silicium et bore vis-à-vis des modificateurs de réseau, et ce, pour l'ensemble des verres étudiés. Attirant ainsi à lui une proportion d'autant plus importante d'ions modificateurs que la teneur en alumine est élevée dans le verre, une proportion excédentaire d'autant plus faible sera disponible pour, entre autres, former des NBO au sein du verre. Or, d'après l'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici et d'après ceux de la littérature, il s'avère que la terre rare s'insère préférentiellement dans les zones dépolymérisées du verre de manière à avoir une forte proportion de NBO dans sa première sphère de coordination. Moins il y aura de NBO dans l'environnement de la terre rare, plus la contrainte de ses sites sera forte et plus elle aura tendance à se séparer du mélange et à cristalliser lors d'un traitement thermique. Ainsi, pour les verres peralcalins, à mesure que le rapport R diminue (de R = 100 à R = 50 %), plus la cristallisation de la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ est importante.

En revanche, pour les verres peralumineux, l'augmentation de la teneur en alumine semble servir d'agent diluant des terres rares au sein du réseau silicaté et de ce fait réduire la tendance du verre à cristalliser. En effet, dans le cas du verre (Na-Al)R35, d'après les teneurs en alumine et modificateurs introduites dans le verre ([Al_2O_3] = 15,47 % mol., [Na_2O] + [CaO] = 8,33 % mol. et [Nd_2O_3] = 3,56 % mol.), il pourrait au maximum rester un excès de 1,18 % mol. Nd_2O_3 non localisés autour des ions aluminium. Cette teneur peut être comparée à la quantité de néodyme contenue dans le verre Nd5, au sein duquel aucune cristallisation apparente n'intervient, même après de longs traitements thermiques (Chapitre 4).

IV. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À RAPPORT (Si / Al) VARIABLE : SÉRIE (Si-Al)Rx

Le but de la série et le détail des compositions des verres sont présentés au Chapitre 3 / III / C. Les verres contiennent une teneur quasiment constante en terres rares d'environ 16 % massiques et un rapport R = (Si / Al) variable. Signalons que tous les verres de la série (Si-Al)Rx sont peralcalins. Au minimum, R = ([Na_2O] + [CaO]) / ([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]) = 62 % pour le verre le plus fortement chargé en alumine (Si-Al)R2.

A. Informations sur la structure des verres (Si-Al)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

1. Spectroscopie Raman

Par spectroscopie Raman, à mesure que le rapport Si / Al diminue, c'est-à-dire que le taux en alumine augmente, un déplacement de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} est observé vers les basses fréquences, avec l'émergence d'une bande vers 970 cm^{-1} due à la présence de liaisons T-O (T = Si, Al) (Figure 27 (a) et (b)). Comme dans le cas du verre étalon SiAlNd et des verres de la série (Na-Al)Rx, cette bande devient fortement majoritaire lorsque le rapport (Si / Al) diminue (Figure 27 (b)). Il semble donc difficile de statuer sur une évolution des contributions SiO_4 Q^n au sein des verres de la série. En effet, à faible rapport (Si / Al), l'unique autre bande présente sur le spectre, située vers 1075 cm^{-1}, est caractéristique de la présence d'espèces SiO_4 Q^3(Na/Ca) et Q^3(Nd) au sein du verre, signifiant que des NBO sont présents au sein de tous les verres, même faiblement peralcalins, mais les évolutions ne sont que peu perceptibles. Il n'est en outre pas possible d'observer par cette technique une quelconque repolymérisation du réseau vitreux avec l'ajout d'alumine dans les verres (Si-Al)Rx.

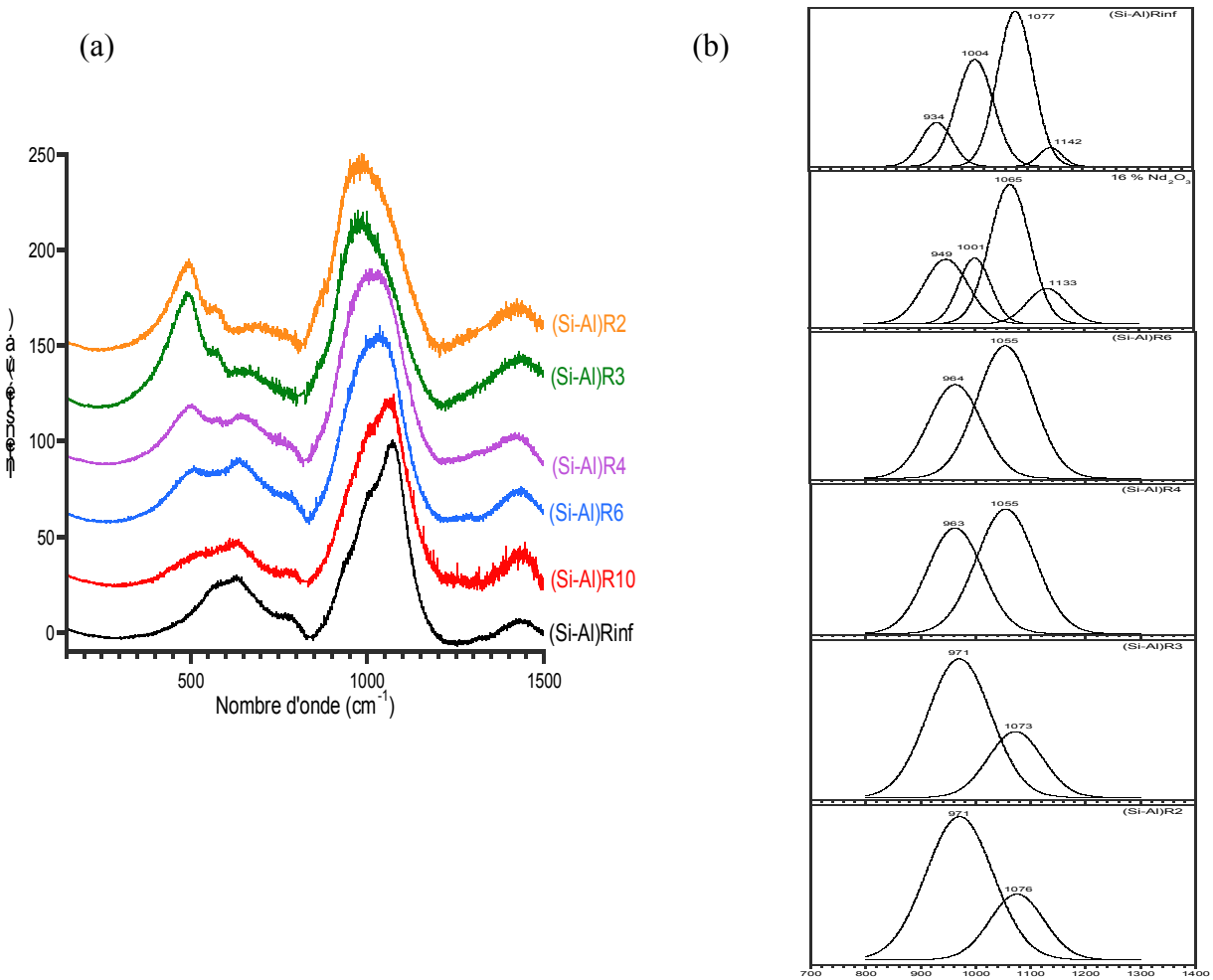


Figure 27. (a) Spectres Raman des verres (Si-Al)Rx après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5), (b) Déconvolution des spectres sur la zone [800 – 1250] cm^{-1}. Le verre (Si-Al)R10 est le verre Nd16.

2. *RMN ^{27}Al et ^{11}B*

Pour des raisons de disponibilité du spectromètre de RMN ^{29}Si, les verres de la série (Si-Al)Rx n'ont pas pu être analysés par cette technique. Seuls les résultats de RMN ^{27}Al et ^{11}B seront donc présentés.

2.2. RMN ^{27}Al

Au sein des verres (Si-Al)R10 et (Si-Al)R2 (préparés avec une majorité de lanthane comme terre rare pour les études RMN), les ions Al^{3+} sont uniquement présents en coordinence 4 avec une distribution de sites constante (Figure 28). Sachant que ces deux verres constituent quasiment les extrêmes de la série, il peut être proposé qu'il en est probablement de même pour tous les autres verres (Si-Al)Rx.

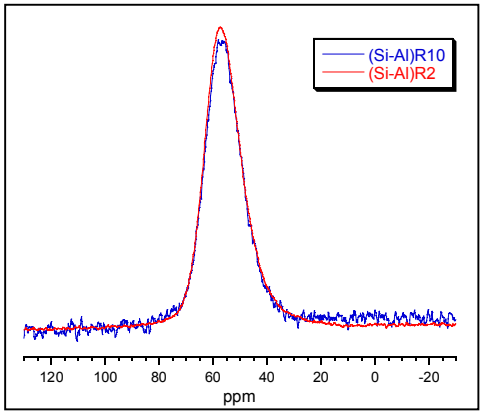


Figure 28. Spectres RMN ^{27}Al des verres (Si-Al)R10 (= (La-Nd)16) et (Si-Al)R2 contenant 16 % mass de terres rares.

2.3. RMN ^{11}B

Alors que les verres (Si-Al)Rinfini et (Si-Al)R10 sont constitués de proportions relativement équivalentes de triangles BO_3 et de tétraèdres BO_4, le spectre du verre (Si-Al)R2, fortement chargé en alumine, ne présente qu'une très faible contribution due aux Td BO_4 (Figure 29 et Tableau 13).

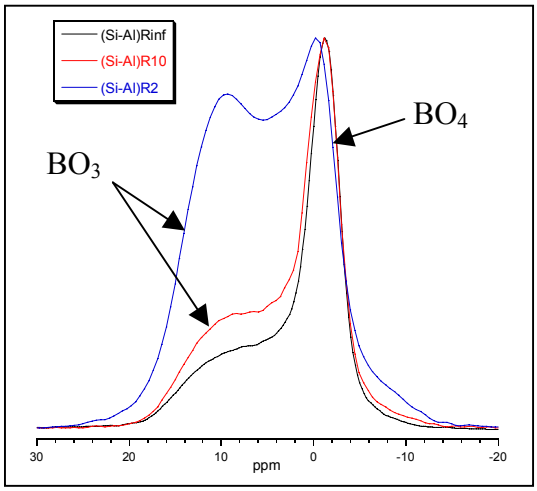


Figure 29. Spectres RMN ^{11}B des verres (Si-Al)Rinfini, R10 et R2 contenant 16 % mass de terres rares.

	% unités BO_3	% unités BO_4
(Si-Al)Rinfini	53 %	47 %
(Si-Al)R10	62 %	38 %
(Si-Al)R2	91 %	9 %

Tableau 13. Proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 présentes au sein des verres (Si-Al)Rinf, R10 et R2 contenant 16 % mass de (lanthane + ε néodyme), obtenues par simulation des spectres RMN ^{11}B correspondants. Incertitude de la déconvolution estimée à 5 %.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman et par RMN ^{27}Al et ^{11}B sont assez comparables à ceux obtenus pour la série (Na-Al)Rx, dans une gamme de variation plus restreinte ici car tous les verres (Si-Al)Rx sont peralcalins. Ainsi, il apparaît que la variation de la quantité d'aluminium et donc du nombre de NBO disponibles dans la matrice contrôle fortement la structure du verre.

Egalement dans les verres (Si-Al)Rx, les ions Al^{3+} « attirent » préférentiellement les compensateurs de charge dans leur entourage, de sorte qu'ils adoptent la coordinence 4 quelle que soit leur concentration

dans le verre. Ainsi, à concentration en modificateurs de réseau égale, plus la teneur en alumine est élevée, moins le taux de transformation $BO_3 \rightarrow BO_4$ est important, ce qui est en accord avec la littérature[30].

B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique à basse température (~ 10 K)

A travers la position en énergie et la largeur à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme dans les verres (Si-Al)Rinfini, R10 et R2, il apparaît que les différences de covalence des liaisons Nd-O et de distributions de sites des ions Nd^{3+} sont très faibles entre les trois verres (Figure 30 (a) et Tableau 14). La transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme dans le verre (Si-Al)R2 est juste légèrement élargie et décalée vers les hautes énergies, signifiant notamment que la covalence de la liaison Nd-O est plus faible dans ce verre. Il est donc attendu que la distance Nd-O augmente légèrement avec la diminution du rapport (Si / Al) au sein de la série (Si-Al)Rx (voir EXAFS).

En revanche, l'allure de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ évolue sensiblement avec le rapport (Si / Al). Tandis que le néodyme est localisé dans un environnement relativement dépolymérisé dans les verres (Si-Al)Rinfini et (Si-Al)R10, la proportion de NBO dans sa première sphère de coordination est plus faible au sein du verre (Si-Al)R2 (marqué par la présence ou l'absence d'épaulements sur la transition, Figure 30 (b)).

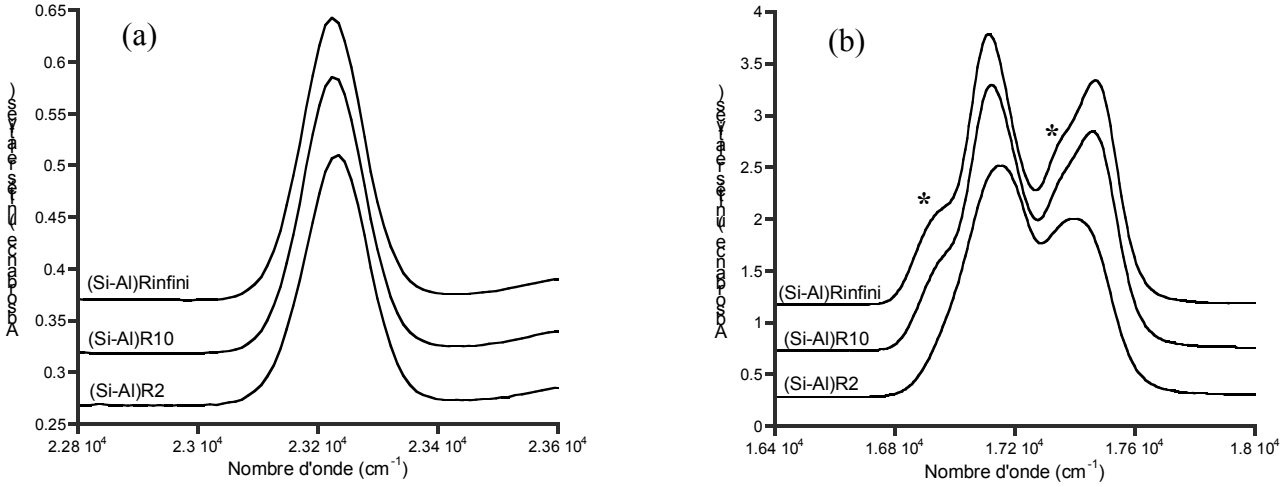


Figure 30. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Si-Al)Rx (x = infini, 10 et 2). Spectres enregistrés à 10 K. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Verre	Position en énergie (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
(Si-Al)Rinfini	23 225	118
(Si-Al)R10	23 226	120
(Si-Al)R2	23 231	122

Tableau 14. Récapitulatif des positions en énergie et largeurs à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Si-Al)Rx.

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

Les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série (Si-Al)Rx sont très similaires (Figure 31). Comme le verre (Si-Al)R10 est le verre de référence Nd16, il peut être présagé que l'environnement du néodyme dans les verres (Si-Al)Rx est très proche de celui qu'il a dans le verre Nd16, ce qui est le cas de l'ensemble des verres peralcalins étudiés jusqu'à présent (verres Ndx et verres (Na-Al)Rx peralcalins : ((Na-Al)R100, (Na-Al)R87 et (Na-Al)R75). En effet, après simulation des contributions Nd-1ers voisins et Nd-2^{nds} voisins, il apparaît que le néodyme est toujours entouré de 8 ± 1 atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2,47 ± 0,03 Å et de trois à quatre seconds voisins silicium à une distance moyenne de 3,98 ± 0,03 Å.

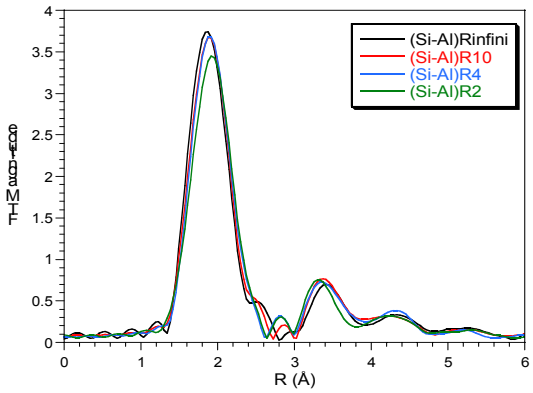


Figure 31. Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série (Si-Al)Rx enregistrés à 15 K. Les spectres présentés ici ont subi un traitement BRF (Back residual Filter) permettant d'ôter les contributions à R ≤ 1 (voir Annexe 5).

		Verres (Si-Al)Rx			
		Rinfini	*R10*	*R4*	*R2*
Nd-O	**N**	**7,6**	**8,0**	**7,7**	**8,2**
	R (Å)	**2,46 (1)**	**2,46 (1)**	**2,48 (1)**	**2,49 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,019 (1)	0,021 (1)	0,020 (1)	0,022 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	17 (2)	13 (2)	16 (2)	12 (2)
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	28 (6)	29 (5)	28 (6)	30 (4)
Nd-Si/Al	**N**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**3,5**
	R (Å)	**3,99 (2)**	**3,98 (1)**	**3,99 (1)**	**3,99 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,014 (3)	0,013 (2)	0,013 (3)	0,014 (2)

Tableau 15. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres (Si-Al)Rx (x = infini, 10, 4 et 2) avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Tous les verres de la série ont été simulés ensemble, avec des valeurs de E_0 égales pour tous les verres, à la valeur de 10,2 ± 0,2 eV pour Nd-O et de 12,6 ± 0,5 eV pour la deuxième contribution (voir Annexe 5). Le résidu de fit global des verres (Si-Al)Rx est de 0,3 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

Les résultats obtenus par absorption optique sur la covalence de la liaison Nd-O sont confirmés par EXAFS, puisqu'une légère augmentation de la distance Nd-O est observée avec la diminution du rapport (Si / Al). Egalement, une légère augmentation du désordre local autour du néodyme est perçue à travers les évolutions des paramètres σ^2, C_3 et C_4, ce qui est également en accord avec le léger élargissement de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme observé dans le verre (Si-Al)R2.

Enfin, notons que la variation du rapport (Si / Al) dans le verre de référence Nd16 n'engendre aucune modification au niveau de la seconde sphère de coordination autour du néodyme, ce qui signifie que le

néodyme ne joue pas en quantité significative dans ces verres le rôle de compensateur de charge des entités $[AlO_4]^-$.

C. Discussion

En diminuant le rapport (Si / Al) au sein du verre de référence Nd16, différentes modifications structurales, aussi bien au niveau du réseau vitreux que de l'environnement de la terre rare, ont été observées :

- Il est fortement envisagé qu'une repolymérisation globale du réseau vitreux intervienne à faible (Si / Al). Ceci est difficilement visible en Raman à cause de la prépondérance de la bande à 970 cm^{-1} et n'a pu être vérifié par RMN ^{29}Si. Toutefois, une augmentation des valeurs de T_g est observée au sein de la série à mesure que le rapport R diminue (cf. Chapitre 4), significatif d'une repolymérisation du réseau vitreux. D'autre part, une repolymérisation de l'environnement du néodyme est perçue, à la fois par la disparition des épaulements sur la transition hypersensible, par la légère diminution de la covalence de la liaison Nd-O (optique) et la légère augmentation de la distance (Nd-O) (EXAFS), mais encore par la légère augmentation de la distribution de sites du néodyme (optique et EXAFS), prouvant que le désordre local autour de la terre rare augmente lorsque la proportion de NBO dans son entourage diminue (environnement du néodyme légèrement plus contraint).
- Le rapport BO_3 / BO_4 augmente fortement lorsque le rapport (Si / Al) diminue, ce qui est en accord avec la littérature (voir Chapitre 5 / III / B/ 1), signifiant que les ions Al^{3+} sont prioritaires par rapport au bore vis-à-vis des ions modificateurs pour la compensation de charges (Td $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$).
- Aucun changement de la coordinence de l'aluminium n'est observé (coordinence 4), car dans tous les verres (Si-Al)Rx, il existe suffisamment de modificateurs de réseau pour compenser la charge des entités $[AlO_4]^-$.
- Enfin, aucune influence n'est ressentie par les seconds voisins du néodyme lorsque le rapport (Si / Al) varie.

En général, dans les verres (Si-Al)Rx, il apparaît donc que la structure globale du réseau vitreux évolue sensiblement avec le taux d'aluminium introduit dans le verre, ce qui se comprend par le fait que cet élément est prioritaire par rapport aux autres formateurs (B_2O_3, SiO_2) en terme « d'attirance » des modificateurs de réseau dans son entourage (compensation de charges des Td $[AlO_4]^-$). Egalement, l'environnement de la terre rare n'évolue avec le rapport (Si / Al) qu'en terme de polymérisation ou dépolymérisation de sa première sphère de coordination. En effet, aucune évolution n'est perceptible au niveau des seconds voisins du néodyme avec la variation de ce rapport**. Ceci confirme le fait qu'il n'existe pas d'atomes d'aluminium dans la seconde sphère de coordination du néodyme**. De plus, si c'était le cas, d'après les résultats de la série (Na-Al)Rx, ceux-ci interviendraient à plus courte distance autour de Nd (3,30 Å au lieu de 3,98 Å), comme cela est le cas pour les verres peralumineux et pour le verre étalon aluminosilicate de terre rare SiAlNd.

D'après les résultats obtenus pour les verres étudiés jusqu'ici, il apparaît donc que l'environnement du néodyme est relativement proche dans l'ensemble des verres peralcalins (verres Ndx, verres (Na-Al)R100, R87 et R75 et verres (Si-Al)Rx). Dans ces verres, l'excès de modificateurs par rapport à l'alumine permet, entre autres, de former des NBO au sein du verre, auprès desquels s'insère préférentiellement la terre rare. Tout en gardant un caractère peralcalin, plus la teneur en alumine du verre

est élevée, plus l'environnement du néodyme est polymérisé et contraint. Dans ce cas, un simple traitement thermique du verre permet au néodyme de se séparer du mélange en cristallisant sous forme d'apatite.

V. ÉTUDE DE LA SÉRIE DE VERRES À RAPPORT (Si / B) VARIABLE : SÉRIE (Si-B)Rx

Le but de la série et le détail des compositions des verres sont présentés au Chapitre 3 / III / D. Les verres contiennent une teneur quasiment constante en terres rares d'environ 16 % massiques et un rapport R = (Si / B) variable. Tous les verres de la série possèdent un caractère fortement peralcalin (R = 87 % constant, comme le verre de référence Nd16 = (Si-B)R3).

A. Informations sur la structure des verres (Si-B)Rx : Spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

1. Spectroscopie Raman

Au sein de la série (Si-B)Rx, l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} n'évolue que très peu pour les verres possédant un rapport (Si / B) allant de l'infini à 3 (verres (Si-B)Rinfini à (Si-B)R3) (Figure 32 (a)). Les verres sont majoritairement composés de groupements silicatés SiO_4 Q^4 (en très faible proportion, vers 1140 cm^{-1}), Q^3 (~ 1070 cm^{-1}), Q^3(Nd) (~ 1000 cm^{-1}), Q^2 (simulée probablement par la bande à 1000 cm^{-1}) et Q^2(Nd) (~ 950 cm^{-1}) (Figure 32 (b)). Cela signifie que *les premiers ajouts de bore* (de 0 à 9 % mol. B_2O_3) ne modifient pas significativement la nature des Td SiO_4 Q^n présents au sein du verre. A partir du verre (Si-B)R3, un ajout supplémentaire de bore (et donc une diminution du taux de silice) modifie fortement l'allure des spectres Raman (Figure 32). Apparaissent alors au sein de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1} une contribution vers les plus fortes fréquences (1170 cm^{-1}) notamment pour le verre (Si-B)R1,5, attribuable à des entités SiO_4 Q^4 présentes en proportion significative.

Par ailleurs, la bande Raman située vers 1400-1500 cm^{-1} apporte des informations sur la présence ou non de groupements BO_3 dans les verres (Si-B)Rx (Figure 32). Notons toutefois qu'il n'est pas rigoureux de comparer les intensités de cette bande au sein de la série. En effet, les spectres Raman de tous les verres ont été normalisés à la valeur de l'intensité maximale des enveloppes silicatées [800 – 1250] cm^{-1} alors que les teneurs en SiO_2 dans les verres sont différentes. En effectuant cette opération, comme la série contient un rapport (Si / B) variable, l'intensité des bandes 1400-1500 cm^{-1} est faussée. Cette bande, bien évidemment absente du spectre du verre (Si-B)Rinfini sans bore, ne devient véritablement discernable qu'à partir du verre (Si-B)R5 (Figure 32). Ceci signifie que pour les faibles teneurs en bore, soit les atomes de bore sont uniquement présents en coordinence 4 dans le verre, soit la teneur en bore set trop faible dans ces verres pour que des vibrations de liaisons B-O soient observées. A partir du verre (Si-B)R5, l'intensité de la bande est significative, prouvant qu'il existe une proportion notable d'unités BO_3 dans ces verres.

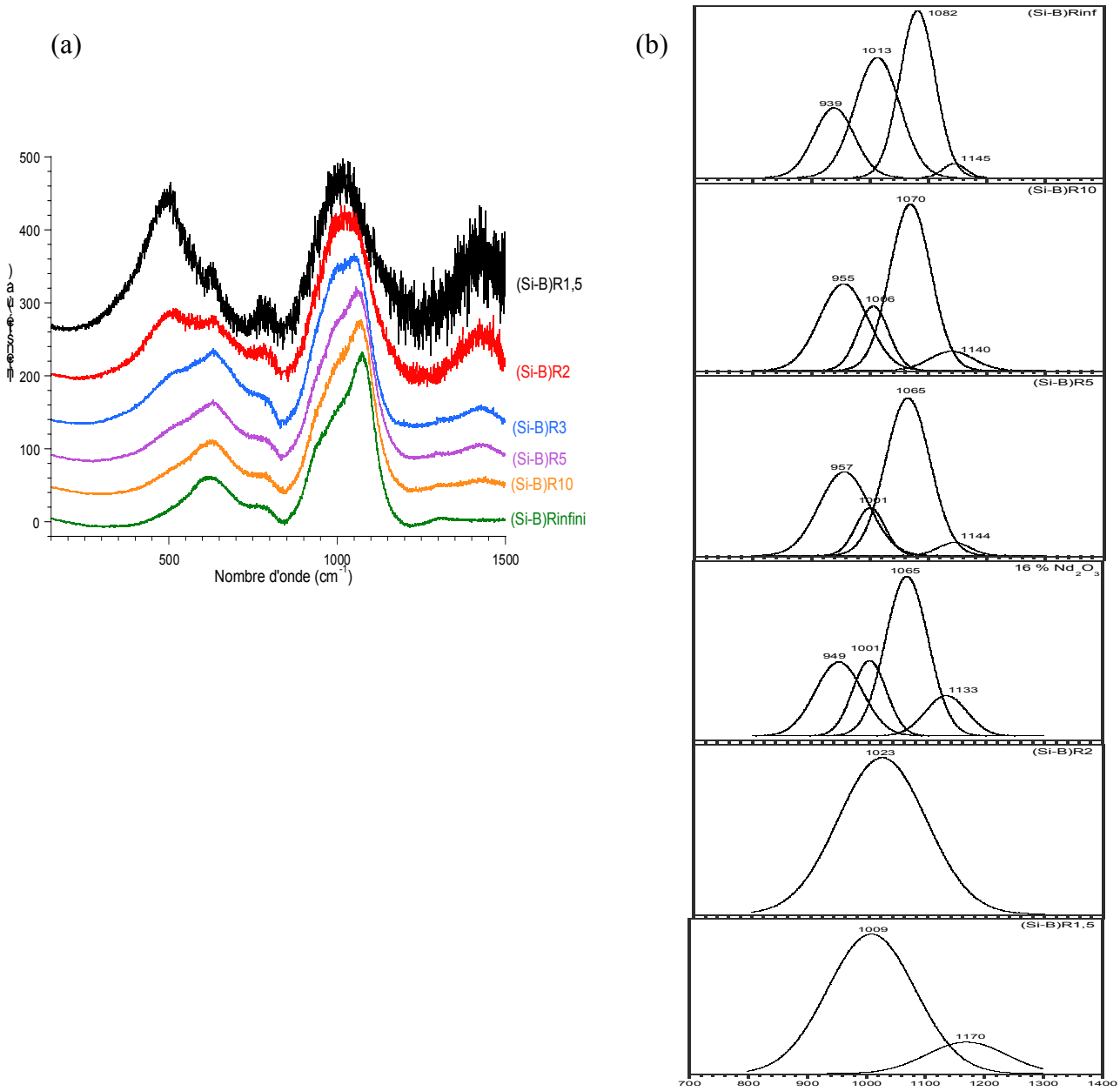


Figure 32. Spectres Raman des verres (Si-B)Rx après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5). (b) Déconvolution des spectres sur la zone [800 – 1250] cm^{-1}. Le verre (Si-B)R3 est le verre Nd16.

2. *RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B*

2.1. RMN ^{29}Si

A mesure que le rapport (Si / B) diminue, c'est-à-dire que le taux en silicium diminue et que le taux en bore augmente, une repolymérisation du réseau vitreux est observée, perçue à travers l'évolution des signaux RMN ^{29}Si vers les valeurs plus négatives de ppm (Figure 33). En effet, après déconvolution des signaux, il apparaît que la proportion d'unités SiO_4 Q^4 augmente alors que celles des Td SiO_4 Q^3 et Q^2 diminuent (Tableau 16). Ainsi, alors qu'au sein des verres (Si-B)Rinfini et (Si-B)R3, les groupements silicatés SiO_4 Q^3 sont présents en majorité dans le verre, au sein du verre (Si-B)R1,5, beaucoup de tétraèdres SiO_4 sont totalement polymérisés (SiO_4 Q^4). Ces résultats sont en accord avec les évolutions observées par spectroscopie Raman.

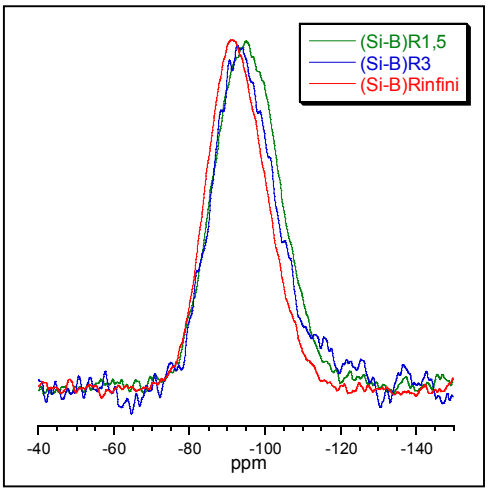


Figure 33. Spectres RMN ^{29}Si des verres (Si-B)Rinfini, (Si-B)R3 et (Si-B)R1,5 contenant 16 % mass de terres rares.

	SiO_4 Q^4 (- 101 ppm)	SiO_4 Q^3 (- 93 ppm)	SiO_4 Q^2 (- 85 ppm)
(Si-B)Rinfini	24 %	49 %	27 %
(Si-B)R3	28 %	48 %	24 %
(Si-B)R1,5	43 %	39 %	18 %

Tableau 16. Déplacements chimiques (entre parenthèses) et proportions relatives des différentes contributions SiO_4 Q^n des verres (Si-B)Rinfini, (Si-B)R3 et (Si-B)R1,5 obtenus par simulation des spectres RMN ^{29}Si à l'aide du programme dmfit. Incertitude de la déconvolution estimée à 10 %.

2.2. RMN ^{27}Al

Au sein des verres (Si-B)R3 et (Si-B)R1,5 (préparés avec une majorité de lanthane comme terre rare pour les études RMN), les ions Al^{3+} sont uniquement présents en coordinence 4 avec une distribution de sites constante (Figure 34). La variation du rapport (Si / B) au sein du verre de référence ne semble donc pas affecter l'état de coordination des ions Al^{3+}. Ceci confirme une fois encore que les ions Al^{3+} attirent préférentiellement les compensateurs de charge dans leur entourage et qu'ils restent en coordinence 4 au sein du verre tant que des ions modificateurs sont susceptibles de compenser la charge des entités $[AlO_4]^-$.

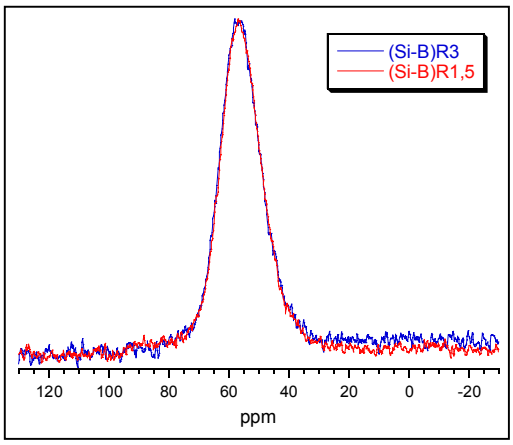


Figure 34. Spectres RMN ^{27}Al des verres (Si-B)R3 et (Si-B)R1,5 contenant 16 % mass de terres rares.

2.3. RMN ^{11}B

Par RMN ^{11}B, il est surprenant de constater qu'en ayant doublé la quantité de bore au sein du verre de référence Nd16 = (Si-B)R3 (c'est-à-dire en passant du verre (Si-B)R3 (~ 9 % mol. B_2O_3) au verre (Si-B)R1,5 au sein duquel il existe ~ 19 % mol. B_2O_3), les proportions relatives de BO_3 et de BO_4 sont restées constantes (Figure 35 et Tableau 17) (voir paragraphe Discussion). Il aurait été intéressant de synthétiser un verre au lanthane contenant peu de bore, autre que (Si-B)Rinfini, pour l'analyser par RMN ^{11}B et extraire les proportions relatives d'unités BO_3 et BO_4.

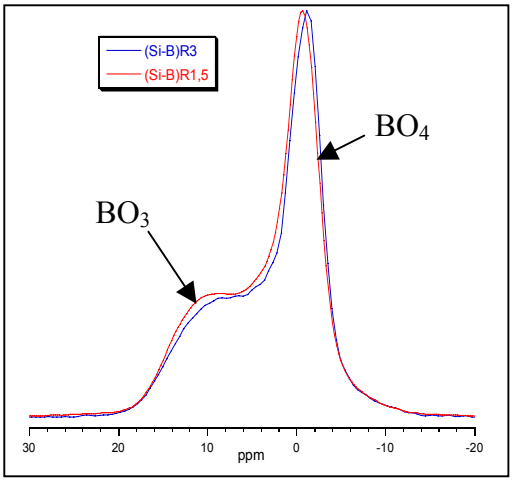


Figure 35. Spectres RMN ^{11}B des verres (Si-B)R3 et (Si-B)R1,5 contenant 16 % mass de terres rares.

	% unités BO_3	% unités BO_4
(Si-B)R3	62 %	38 %
(Si-B)R1,5	64 %	36 %

Tableau 17. Proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 présentes au sein des verres (Si-B)R3 et R1,5 contenant 16 % mass de (lanthane + ε néodyme), obtenues par simulation des spectres RMN ^{11}B correspondants. Incertitude de la déconvolution estimée à 5 %.

B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique à basse température (~ 10 K)

La transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme dans les verres (Si-B)Rx évolue légèrement avec la variation du rapport (Si / B) (Figure 36 (a)). En diminuant ce rapport, la transition s'élargit et se déplace vers les plus hauts nombres d'onde, ce qui signifie que la distribution de sites des ions Nd^{3+} est légèrement plus large dans le cas du verre (Si-B)R2 et que la covalence de la liaison Nd-O diminue avec la diminution du rapport (Si / B) (Tableau 18). Il est donc attendu que la distance (Nd-O) augmente simultanément (voir EXAFS).

L'allure de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ du néodyme dans les verres (Si-B)Rx évolue également avec la variation du rapport (Si / B) (Figure 36 (b)). Au sein du verre (Si-B)Rinfini (verre sans bore), le néodyme est localisé dans des sites dépolymérisés (présence d'épaulements sur la transition). A mesure que le rapport (Si / B) diminue, les épaulements présents sur la transition hypersensible du verre sans bore (Si-B)Rinfini disparaissent. Ceci peut être dû à une diminution du nombre de NBO dans l'environnement local autour du néodyme. Ceci se comprend par le fait qu'à concentration en ions modificateurs

quasiment constante au sein des verres de la série (Si-B)Rx, la proportion de NBO formés au sein du verre, et donc dans l'entourage du néodyme, est d'autant plus forte que la concentration en bore est faible (voir Discussion).

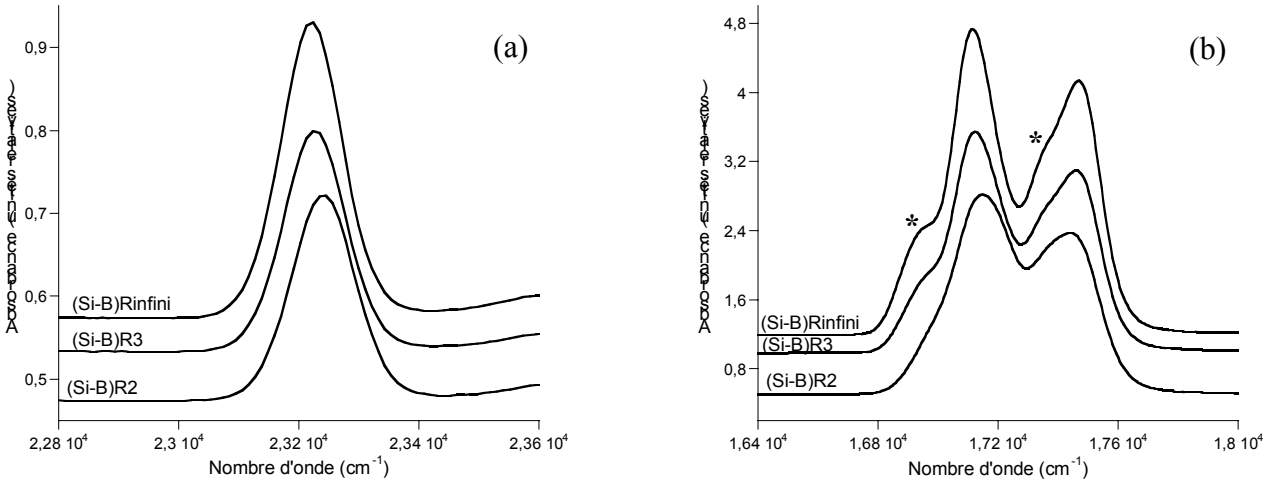


Figure 36. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Si-B)Rx (x = infini, 3 et 2). Spectres enregistrés à 10 K. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Verre	Position en énergie (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
(Si-B)Rinfini	23 221	120
(Si-B)R3	23 226	120
(Si-B)R2	23 240	125

Tableau 18. Récapitulatif des positions en énergie et largeurs à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres de la série (Si-B)Rx.

Egalement, notons que la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme dans le verre (Si-B)R2 est très proche de la contribution majoritaire de cette transition du néodyme au sein du verre étalon borate alcalin 64B35Na1Nd (et tout à fait différente des verres 79B20Na1Nd et 3B1Nd). Toutefois, l'allure des deux transitions hypersensibles est différente : les épaulements relativement marqués sur la transition hypersensible du verre 64B35Na1Nd sont fortement atténués sur celle du verre (Si-B)R2. Ceci peut à la fois être dû au fait que le néodyme y est entouré de plus de NBO au sein du verre étalon ou bien qu'il existe une force de champ moyenne plus élevée dans le verre (Si-B)R2 (à cause de la teneur plus élevée en néodyme dans le verre)[20].

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

Les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ des verres (Si-B)Rx sont présentées ci-dessous (Figure 37 (a)). Elles présentent une allure très similaire pour tous les verres, ce qui semble indiquer qu'une fois de plus, dans les verres peralcalins, l'environnement des ions terres rares évolue peu en fonction de la composition (Tableau 19). Notons toutefois que, bien que la contribution Nd-2^{nds} voisins du verre (Si-B)R1,5 soit légèrement décalée vers les plus faibles R par rapport aux autres verres comme l'est le verre étalon borate alcalin 64B35Na1Nd (Figure 37 (b)), les résultats des simulations du verre (Si-B)R2 ne reflètent pas directement cette évolution (Tableau 19).

D'après les résultats des simulations des deux premières contributions Nd-O et Nd-2^{nds} voisins de l'ensemble des verres de la série, il apparaît d'une part que la distance Nd-O et le désordre statistique (reflété par les paramètres σ^2, C_3 et C_4) au sein de la première sphère de coordination autour du néodyme augmentent avec la diminution du rapport (Si / B) (ce qui est en accord avec les résultats d'optique). D'autre part, il est très important de souligner que *le désordre statistique au sein de la deuxième sphère de coordination augmente lorsque le rapport (Si / B) diminue*. Ceci signifie que l'augmentation de la quantité de bore et la diminution de celle de silicium au sein du système ont une forte influence sur l'environnement de la terre rare. La seconde sphère de coordination a toujours été simulée uniquement à l'aide de seconds voisins silicium et non bore à cause du fait que cet élément n'est pas facilement détectable par EXAFS, mais il n'est pas exclu que, dans ces verres, le bore ne participe pas à l'environnement de la terre rare. L'augmentation du désordre au sein de la seconde sphère de coordination avec l'augmentation du taux de bore dans les verres peut être comprise de deux façons. Soit il s'agit d'un effet indirect de l'augmentation de la quantité de bore dans l'entourage du néodyme à mesure que le rapport (Si / B) diminue au sein de la série. Soit cette évolution est liée à la délocalisation d'ions sodium et/ou calcium, initialement localisés autour du silicium et de la terre rare, vers les atomes de bore pour la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, conduisant à un environnement légèrement plus contraint du néodyme dans ce cas (voir partie discussion).

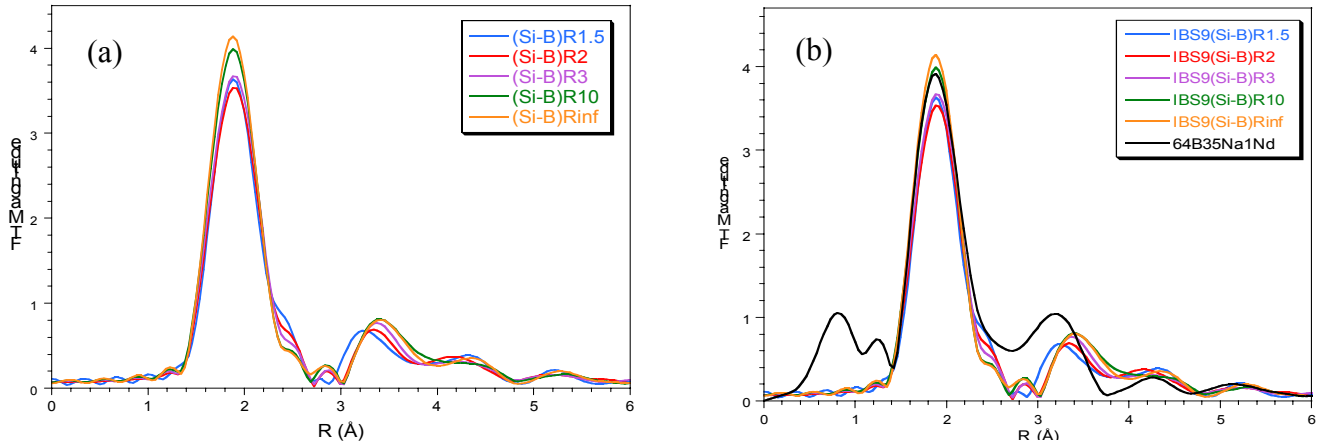


Figure 37. (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série (Si-B)Rx enregistrés à 15 K. Les spectres présentés ici ont subi un traitement BRF (Back residual Filter) permettant d'ôter les contributions à R ≤ 1 Å, (voir Annexe 5). (b) Comparaison des verres (Si-B)Rx avec le verre étalon borate alcalin 64B35Na1Nd (qui n'a pas subi de filtre BRF).

		Verres (Si-B)Rx				
		Rinfini	*R10*	*R3*	*R2*	*R1,5*
Nd-O	**N**	**7,8**	**7,7**	**8,0**	**7,9**	**8,5**
	R (Å)	**2,45 (1)**	**2,45 (1)**	**2,46 (1)**	**2,48 (1)**	**2,49 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,020 (1)	0,020 (1)	0,021 (1)	0,022 (1)	0,024 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	15 (1)	14 (1)	13 (2)	15 (1)	18 (2)
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	35 (3)	32 (4)	29 (7)	34 (4)	44 (5)
Nd-Si/Al	**N**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**3,5**	**3,5**
	R (Å)	**3,99 (1)**	**3,99 (1)**	**3,98 (2)**	**3,99 (1)**	**4,00 (2)**
	σ^2 (Å^2)	0,012 (2)	0,012 (2)	0,014 (3)	0,015 (2)	0,017 (3)

Tableau 19. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres (Si-B)Rx (x = infini, 10, 3, 2 et 1,5). Tous les verres de la série ont été simulés ensemble, avec des valeurs de E_0 égales pour tous les verres, à la valeur de 10,2 ± 0,2 eV pour Nd-O et de 12,6 ± 0,5 eV pour la deuxième contribution (voir Annexe 5). Le résidu de fit global des verres (Si-B)Rx est de 0,3 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

C. Discussion

Au sein des verres (Si-B)Rx, de faibles évolutions sont perçues au niveau de la *structure du réseau vitreux* avec la variation du rapport (Si / B). En effet, le rapport d'unités BO_3 / BO_4 reste constant, de même que la coordinence des ions Al^{3+}, toujours présents dans les verres sous forme d'entités $[AlO_4]^-$. Il apparaît uniquement une repolymérisation du réseau vitreux à mesure que le taux en bore augmente (spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si). Celle-ci se comprend aisément par le fait qu'en augmentant le taux de bore dans ces verres, des ions sodium et/ou calcium, initialement localisés autour du silicium et de la terre rare, seraient délocalisés vers les atomes de bore pour la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, conduisant à une réduction du nombre de NBO par tétraèdre SiO_4.

Au niveau *de l'environnement de la terre rare*, de plus fortes évolutions sont observées avec la variation du rapport (Si / B), notamment au sein des verres fortement chargés en bore (verres (Si-B)R2 et R1,5). A mesure que le rapport (Si / B) diminue, une diminution de la covalence de la liaison Nd-O (absorption optique), associée à une augmentation de la distance Nd-O (EXAFS) et également, la disparition des épaulements sur la transition hypersensible sont observées. Ceci traduit une diminution de la proportion de NBO dans l'environnement du néodyme.

De manière générale, la localisation des atomes de bore n'a pas été établie dans nos verres : le bore pourrait être réparti de manière homogène au sein du verre ou de manière inhomogène, sous forme de micro zones borates alcalines/alcalino-terreuses. De plus, une éventuelle localisation des atomes de bore dans l'environnement de la terre rare n'est pas exclue, mais aucune preuve directe de sa participation n'a été mise en évidence dans notre étude.

Il se pourrait donc que le bore ne participe pas à l'environnement de la terre rare. A mesure que le taux en bore augmente au sein du verre, des ions sodium et/ou calcium, initialement localisés autour du silicium et de la terre rare, seraient délocalisés vers les atomes de bore pour la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, conduisant à un environnement légèrement plus contraint du néodyme dans les zones silicates alcalines/alcalino-terreuses, à l'origine des évolutions perçues en EXAFS et en optique (augmentation du désordre local autour de Nd associée à une diminution de la covalence de la liaison Nd-O).

Une autre possibilité serait que le bore participe à l'environnement de la terre rare. Il pourrait dans ce cas être localisé au sein de la seconde sphère de coordination du néodyme à côté d'atomes de silicium et dans ce cas, l'augmentation du taux de bore dans le verre conduirait alors à une augmentation de la proportion de seconds voisins bore autour du néodyme, à l'origine des évolutions EXAFS observées. Enfin, il est possible qu'en augmentant le taux de bore dans le verre (cas des verres (Si-B)R2 et (Si-B)R1,5), des zones borates alcalines/alcalino-terreuses se forment, impliquant une séparation de phases sub-microscopique entre ces domaines borates alcalins/alcalino-terreux et les zones silicates alcalines/alcalino-terreuses. Une fraction des ions Nd^{3+} pourrait alors être localisée dans ces sites borates, en compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, la majeure partie des ions Nd^{3+} étant toujours localisée dans les sites silicatés dépolymérisés. Toutefois, notons que l'environnement de la terre rare apparaît totalement différent de celui qu'il a dans un verre métaborate de terre rare ou dans le verre 79B20Na1Nd (optique, EXAFS), signifiant que l'environnement du néodyme dans les zones boratées est relativement dépolymérisé. Ceci est confirmé par les ressemblances existant entre les verres (Si-B)R1,5 et le verre borate alcalin 64B35Na1Nd au sein duquel il a été montré que le néodyme possédait une proportion significative de NBO dans son environnement.

Ce dernier point permettrait en outre d'expliquer pourquoi le rapport d'unités BO_3 / BO_4 reste constant alors que le rapport Si / B diminue. En effet, on aurait pu s'attendre à ce qu'en augmentant la quantité de bore dans le verre, à pourcentage constant en ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+}, la proportion de triangles BO_3 augmente et celle de Td BO_4 diminue. Le fait qu'une partie des ions Nd^{3+} compense les unités $[BO_4]^-$ pourrait être à l'origine d'un plus faible rapport BO_3 / BO_4 que celui attendu.

Pour lever l'ambiguïté sur ces interprétations, il serait intéressant d'analyser par MET le verre (Si-B)R1,5.

D'après les résultats de cristallisation présentés au Chapitre 4, il apparaît en particulier que plus le rapport (Si / B) est faible, plus la tendance à la cristallisation est élevée et plus le rapport (Ca / Nd) incorporé au sein des phases cristallines formées dans le verre est faible. Le premier point se comprend par le fait qu'en augmentant la teneur en bore dans le verre, le néodyme devient plus contraint, possédant de ce fait une tendance plus marquée à se séparer du mélange. Le deuxième aspect peut également se comprendre en considérant les hypothèses structurales émises précédemment. Si, dans les verres fortement chargés en bore, une partie des ions modificateurs Na^+ et/ou Ca^{2+} est localisée autour du bore, au détriment du silicium, il est vraisemblable qu'une plus faible proportion de calcium va pouvoir être incorporée au sein de la phase cristalline contenant les éléments présents dans les zones silicatées (Si, Ca et Nd).

VI. ÉTUDE DU VERRE SANS CALCIUM : VERRE Nd16-SansCa

Pour rappel, le verre Nd16-SansCa est l'équivalent du verre de référence Nd16 au sein duquel l'ensemble du calcium a été substitué par du sodium (voir Chapitre 3 / III / D).

A. Informations sur la structure du verre Nd16-SansCa : Spectroscopie Raman

Le verre Nd16-SansCa n'a pas été synthétisé en substituant les 16 % massiques du néodyme par une majorité de lanthane. De ce fait, il n'a pu être étudié par RMN ^{11}B, ^{27}Al et ^{29}Si.

Les spectres Raman des deux verres Nd16 et Nd16-SansCa, très similaires, sont présentés ci-dessous (Figure 38 (a)). D'après la déconvolution de l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1}, il semble que les verres soient majoritairement constitués des entités SiO_4 Q^4 (vers 1140 cm^{-1}), Q^3 (vers 1070 cm^{-1}), Q^3(Nd) (vers 1000 cm^{-1}), Q^2 et Q^2(Nd) (vers 950 cm^{-1}) (Figure 38 (b)). Le verre Nd16-SansCa semble toutefois contenir un pourcentage d'unités SiO_4 Q^4 plus faible et une quantité d'unités SiO_4 Q^3 plus élevée que le verre Nd16.

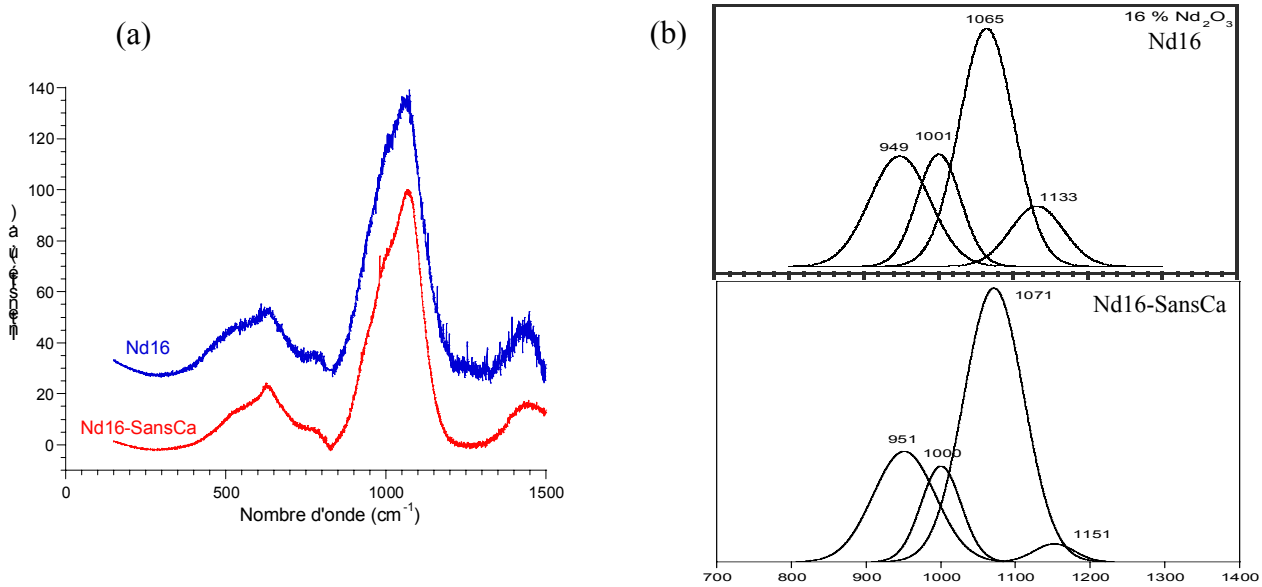


Figure 38. (a) Spectres Raman des verres Nd16 et Nd16-SansCa après correction du facteur de Long et de la ligne de base (cf. Annexe 5), (b) Déconvolution des spectres sur la zone [800 – 1250] cm^{-1}.

B. Informations sur l'environnement de la terre rare : Spectroscopie d'absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} du néodyme

1. Absorption optique à basse température (~ 10 K)

Les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ du néodyme dans les verres Nd16 et Nd16-SansCa sont très similaires (Figure 39 (a)). Celle du verre Nd16-SansCa intervient à une énergie légèrement plus faible que celle du verre Nd16, ce qui signifie que la covalence de la liaison Nd-O est un peu plus forte. Il est donc attendu que la distance (Nd-O) soit légèrement plus courte dans le verre sans calcium Nd16-SansCa (voir EXAFS). Egalement, la largeur à mi-hauteur de la transition est légèrement plus faible dans le cas du verre Nd16-SansCa, ce qui montre que la distribution de sites des ions Nd^{3+} doit être plus fine.

Par ailleurs, la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ du néodyme dans le verre Nd16-SansCa présente des épaulements bien plus marqués que celle du verre Nd16 (Figure 39 (b)). Cette observation

peut avoir deux origines. Selon des études réalisées sur les verres binaires boratés ou silicatés contenant 1 % mol. Nd_2O_3[20] (voir Chapitre 5 / I / B et II / C), il apparaît que les épaulements sont d'autant plus visibles sur la transition hypersensible du néodyme que la force de champ de l'ion modificateur est faible. Dans notre cas, la force de champ moyenne des ions modificateurs (Na^+, Ca^{2+} et Nd^{3+}) est plus faible dans le verre sans calcium Nd16-SansCa que dans le verre Nd16, ce qui explique que les épaulements sont plus visibles. D'autre part, cela peut aussi provenir du fait que dans le verre Nd16-SansCa, l'environnement du néodyme est plus dépolymérisé (ce qui serait en accord avec le fait que la covalence de la liaison Nd-O est plus forte).

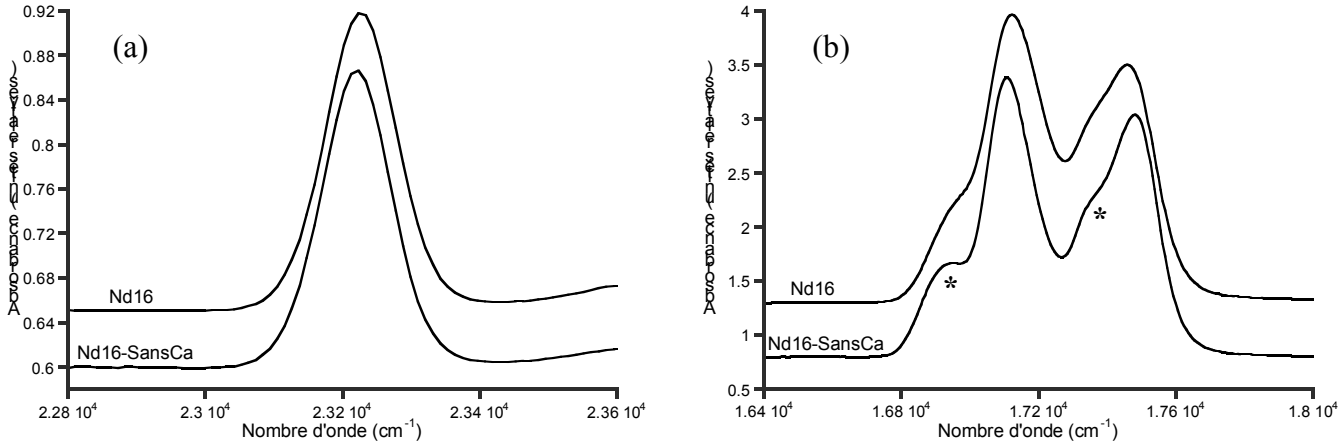


Figure 39. (a) Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ et (b) transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres Nd16 et Nd16-SansCa. Spectres enregistrés à 10 K. * indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Verre	Position en énergie (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
Nd16	23 226	120
Nd16-SansCa	23 221	118

Tableau 20. Positions en énergie et largeurs à mi-hauteur des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans les verres Nd16 et Nd16-SansCa.

2. *EXAFS au seuil L_{III} du néodyme*

Les transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ des deux verres Nd16 et Nd16-SansCa sont présentées ci-dessous (Figure 40). Celle du verre Nd16-SansCa possède deux contributions Nd-O et Nd-2^{nds} voisins plus intenses que celles du verre Nd16.

D'après les résultats de leur simulation, il apparaît que la distance (Nd-O) et le désordre statistique au sein de la première sphère de coordination du néodyme sont plus faibles dans le verre sans calcium, ce qui est en accord avec les résultats d'optique.

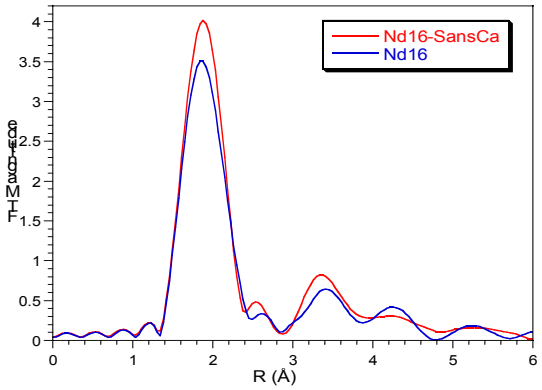


Figure 40. Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres Nd16 et Nd16-SansCa. Spectres enregistrés à 77 K. Les spectres présentés ici ont subi un traitement BRF (Back residual Filter) permettant d'ôter les contributions à R ≤ 1 Å (voir Annexe 5).

		Nd16	*Nd16-SansCa*
Nd-O	**N**	**8,0**	**7,3**
	R (Å)	**2,46 (1)**	**2,44 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,021 (1)	0,017 (1)
	C_3 (Å^3)* 10^{-4}	13 (2)	14 (2)
	C_4 (Å^4)* 10^{-5}	29 (7)	21 (6)
Nd-Si/Al	**N**	**3,5**	**3,5**
	R (Å)	**3,98 (2)**	**3,99 (1)**
	σ^2 (Å^2)	0,014 (3)	0,013 (3)

Tableau 21. Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres Nd16 et Nd16-SansCa avec N_i, le nombre de voisins, R_i, la distance (Nd-voisins), σ_i, le facteur de Debye-Waller, C_3 et C_4 les cumulants d'ordre 3 et d'ordre 4 (voir Annexe 5). Les verres de la série ont été simulés ensemble, avec des valeurs de E_0 égales pour tous les verres, à la valeur de 10,2 ± 0,2 eV pour Nd-O et de 12,6 ± 0,5 eV pour la deuxième contribution (voir Annexe 5). Le résidu de fit global des verres (Si-B)Rx est de 0,2 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type sur le dernier chiffre.

C. Discussion

Le verre Nd16-SansCa semble plus dépolymérisé que le verre Nd16 (plus d'unités SiO_4 Q^3 et moins de Q^4 dans le verre Nd16-SansCa d'après les résultats de spectroscopie Raman, ceci resterait cependant à confirmer par RMN ^{29}Si), ce qui confirme les évolutions de T_g obtenues entre les deux verres (Chapitre 4). Ceci signifierait qu'un ion Ca^{2+} ne crée pas autant de NBO que deux ions Na^+ dans un même verre.

Egalement au sein du verre sans calcium Nd16-SansCa, l'environnement du néodyme apparaît plus dépolymérisé qu'au sein du verre de référence Nd16 (covalence Nd-O plus forte, d(Nd-O) plus courte, épaulements sur la transition hypersensible plus marqués). En outre, le fait d'obtenir des différences structurales entre les deux verres, que ce soit par absorption optique ou par EXAFS, tend à prouver **qu'il existe un mélange d'ions Na^+ et Ca^{2+} dans l'environnement de la terre rare**. En particulier, en augmentant la force de champ des ions modificateurs (Na^+ et Ca^{2+}) dans l'entourage de la terre rare (zones dépolymérisées), il est attendu que la covalence de la liaison Nd-O diminue, car l'ion Ca^{2+} va former des liaisons plus fortes avec les NBO que l'ion Na^+, ce qui est effectivement observé. L'aptitude de l'ion Nd^{3+} à imposer facilement son environnement dans ces zones dépolymérisées sera de ce fait réduite par rapport au verre sans calcium.

Pour accéder à plus de renseignements structuraux, il serait nécessaire d'élaborer une série de verres contenant un rapport (Ca / Na) variable et également prévoir de les élaborer avec du lanthane pour les

études RMN. Ceci nous permettrait, en outre, de savoir si les deux ions modificateurs sont aléatoirement répartis au sein du verre ou si les entités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ sont préférentiellement compensées par les alcalins ou les alcalino-terreux.

Toutefois, d'après les résultats obtenus dans ce chapitre et dans le Chapitre 4 (étude de la cristallisation des verres), une hypothèse structurale peut être proposée. En effet, à l'issue de traitements thermiques, l'ensemble des verres étudiés contenant du calcium et du sodium cristallise sous forme d'apatite calcique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ et non sodique $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ ou mixte (Na, Ca). Seul le verre sans calcium Nd16-SansCa cristallise sous forme d'apatite sodique $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$, et son taux de cristallisation est minime par rapport à celui de l'apatite calcique dans les autres verres.

Pour comprendre ce phénomène, deux hypothèses peuvent être proposées. D'une part, il se pourrait que la valeur absolue de l'enthalpie de formation ΔG de la phase apatite calcique soit plus élevée que celle de l'apatite sodique (plus grande force motrice de cristallisation de l'apatite calcique, menant à une vitesse de nucléation plus élevée). Dans ce cas, cela permettrait d'expliquer pourquoi le taux de cristallisation au sein du verre Nd16-SansCa est si faible. Toutefois, dans le but de vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire de déterminer les valeurs de ΔG pour les deux phases cristallines à partir de mesures calorimétriques. En outre, le fait que les cations Nd^{3+} et Ca^{2+} possèdent des forces de champ plus élevées que les cations Na^+ indique que Nd^{3+} et Ca^{2+} auront une plus forte tendance à se séparer du réseau silicaté, surtout lorsque le degré de polymérisation de ce dernier augmente. Cela pourrait également traduire une force motrice de cristallisation plus élevée pour l'apatite calcique. D'autre part, en émettant la possibilité que les compensateurs de charge Na^+ et Ca^{2+} ne sont pas répartis aléatoirement auprès des entités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ et que les ions aluminium attirent préférentiellement les ions sodium, en augmentant la teneur en alumine dans le verre, la quantité d'ions Na^+ disponibles auprès du néodyme serait amoindrie. Sachant que les deux types d'ions Na^+ et Ca^{2+} sont présents dans l'environnement de la terre rare, celle-ci aurait davantage tendance à se séparer du mélange en formant la phase calcique.

VII. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6

Au cours de ce chapitre, les différentes séries de verres dérivées du verre de référence AS (Ndx, (Na-Al)Rx, (Si-Al)Rx, (Si-B)Rx et un verre sans calcium) ont été étudiées par spectroscopie Raman et par RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B et l'environnement de la terre rare sondé par absorption optique et par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme. L'ensemble de ces méthodes et une étude parallèle de verres « étalons » nous ont permis d'obtenir des *résultats complémentaires* sur l'organisation du réseau vitreux et sur la nature et l'évolution de l'environnement de la terre rare en fonction de sa concentration et de la variation d'autres constituants du verre (Si, B, Al, Na, Ca).

Au sein du verre AS, constitué de Td SiO_4 Q^4, Q^3 et Q^2 (et de Q^3(Nd) et de Q^2(Nd)), de triangles BO_3, de Td $[BO_4]^-$ et d'entités $[AlO_4]^-$ (attirant prioritairement Na^+ et Ca^{2+} dans leur entourage par rapport au bore et au silicium), il apparaît que la variation du taux de terres rares dans le verre AS mène à des *modifications structurales notables au sein du réseau vitreux* (dépolymérisation du réseau vitreux et augmentation du rapport BO_3 / BO_4 avec l'augmentation de $[TR_2O_3]$). Ces évolutions montrent que **la terre rare joue un rôle de modificateur de réseau au sein du verre AS**. En revanche, *la nature de son environnement est quasiment indépendante de sa concentration dans le verre*. En effet, comme ces verres apparaissent relativement dépolymérisés, la terre rare satisfait aisément à son environnement, toujours entourée d'une proportion significative de NBO dans sa première sphère de coordination. Sont également présents dans son entourage (seconds voisins), sans évolution notable en fonction de la teneur en terres rares, des atomes de **silicium et/ou sodium et/ou calcium et/ou bore**. En outre, il n'a été mis en évidence aucune clusterisation TR-O-TR à moins de 4 Å au sein des verres, même fortement chargés en terres rares. En fonction de ces résultats et par comparaison avec nos verres étalons, il a été montré que le modèle structural proposé par Li[1] dans un système verrier proche du nôtre ne s'applique pas à nos verres. Il n'existe en particulier pas d'incorporation préférentielle de la terre rare dans des sites du type métaborate de terre rare.

D'autre part, le caractère peralcalin ou peralumineux des verres étudiés est apparu régir fortement la structure des réseaux vitreux et la nature de l'environnement de la terre rare. Il apparaît globalement que l'environnement du néodyme dans l'ensemble des verres peralcalins étudiés (verres Ndx, (Na-Al)Rx avec R > 50 %, (Si-Al)Rx et (Si-B)Rx) est assez similaire, de même nature que celui du verre de référence AS. La forte différence entre ces verres est le degré de polymérisation du réseau dans l'environnement de la terre rare, régi par la quantité de Al_2O_3 dans le verre : plus la teneur en alumine du verre est forte, plus l'environnement du néodyme est polymérisé et contraint (diminution de la proportion de NBO dans l'entourage du néodyme). Dans ce cas, un simple traitement thermique lui permet de se séparer du mélange en cristallisant sous forme d'apatite de type $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, en proportions d'autant plus importantes que la teneur en Al_2O_3 est élevée.

La structure des verres peralumineux et l'environnement de la terre rare dans ces verres sont totalement différents du cas des verres peralcalins. En raison d'un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine, ces verres sont constitués d'entités $[AlO_4]^-$ compensées en partie par les modificateurs Na^+ et Ca^{2+} et pour le reste par les ions Nd^{3+}, de tr BO_3 (proportion de Td BO_4 nulle) et de Td SiO_4 Q^4 (entités totalement polymérisées) et SiO_4 Q^3 (contenant 1 NBO / Td SiO_4) à hauteur de 30 % environ. Il est proposé que les NBO présents au sein du verre ont été formés par les terres rares ou par des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} pour permettre à la terre rare de s'insérer dans le réseau silicaté. De par les changements de structure du réseau vitreux, l'environnement de la terre rare est également fortement

bouleversé, et des seconds voisins aluminium (sous forme d'entités $[AlO_4]^-$) interviennent à plus faible distance que les voisins silicium (3,30 Å) pour voir leur charge compensée. Egalement, la localisation des unités BO_3 n'a pas été établie lorsque le caractère peralumineux du verre augmente.

De manière générale dans l'ensemble des séries de verres étudiées, un manque d'informations existe sur la localisation précise des atomes de bore au sein du réseau vitreux et notamment dans l'environnement de la terre rare. Il semble que celle-ci soit localisée dans des zones silicates dépolymérisées du verre avec également des atomes de bore dans son entourage. Toutefois, dans le but de savoir si ces atomes de bore sont répartis aléatoirement à côté des atomes de silicium (réseau mixte) ou s'ils forment des micro domaines borates alcalins (de taille plus importante au sein du verre fortement chargé en bore (Si-B)R1,5) proche des domaines silicates alcalins, il serait nécessaire de faire des études de luminescence (détection du nombre de sites pour l'incorporation du néodyme dans les verres).

VIII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] H. Li, Y. Su, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **292** (2001) 167.
[2] 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.
[3] A. J. G. Ellison, P. C. Hess, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58** (8) (1994) 1877.
[4] T. Schaller, J. F. Stebbins, M. C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids* **243** (1999) 146.
[5] E. M. Larson, A. J. G. Ellison, F. W. Lytle, A. Navrotsky, R. B. Greegor, *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991) 260.
[6] B. O. Mysen, *Am. Mineralogist* **75** (1990) 120.
[7] D. R. Neuville, L. Cormier, 2002 Glass Odyssey 6th ESG Conference, (2002), Montpellier, France
[8] S. Gavarini, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents (2002).
[9] W. L. Konijnendijk, *Philips Res. Rep. Suppl.* **1** (1975) 243.
[10] K. Terashima, S. Tamura, S-H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (11)(1997) 2903.
[11] J. F. Stebbins, *Handbook of physical constants* **2** (1995) 303.
[12] G. Engelhardt, H. Koller : « ^{29}Si NMR of Inorganic Solids », in *NMR-Basic Principles and Progress*, Ed. Springer, Berlin, Heidelberg, 31 (1994) 1.
[13] B. Park, H. Li, R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **297** (2002) 220.
[14] Y. H. Yun, P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 363.
[15] P. E. Stallworth, P. J. Bray, dans *Glass : Science and Technology*, Ed. Academic Press, **48** (1990) 77.
[16] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **176** (1994) 237.
[17] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, *Phys. Chem. Glasses* **38** (6) (1997) 293.
[18] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids* **231** (1998) 189.
[19] K. Gatterer, dans *Borate Glasses, Crystals and Melts*, Ed. A. C. Wright, S. A. Feller, A. C. Hannon, Society of Glass Technology (1997) 384.
[20] A. A. Dymnikov, A. K. Przhevuskii, *J. Non-Cryst. Solids* **215** (1997) 83.
[21] I. N. Chakraborty, J. E. Shelby, R. A. Condrate Sr, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (12)(1984) 782.
[22] I. N. Chakraborty, D. E. Day, J. C. Lapp, J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (7)(1985) 368.
[23] S. Sen, *J. Non-Cryst. Solids* **261** (2000) 226.
[24] H. Yamaguchi, H. Takebe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) Suppl., 38-1, 168.
[25] E. M. Larson, A. J. G. Ellison, F. W. Lytle, A. Navrotsky, R. B. Greegor, *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991) 260.
[26] B. Park, R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002) 107.
[27] C. W. Ponader, G. E. Brown Jr, *Geochemica et Cosmochimica Acta* **53** (1989) 2893.
[28] G. Cormier, J. A. Capobianco, *J. Non-Cryst. Solids* **152** (1993) 225.
[29] H. Yamaguchi, H. Takebe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) Suppl., 38-1, 168.
[30] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids* **270** (2000) 48.
[31] S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **45** (1981) 29.
[32] W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 1.
[33] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids* **331** (2003) 128.
[34] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, *Phys. Chem. Glasses* **34** (2) (1993) 52.
[35] J-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **293-295** (2001) 290.
[36] A. Duddridge, D. Holland, S. M. Dixon, *Glass Technol.* **44** (2) (2003) 85.
[37] J. Trocellier, Rapport de DEA C2R, Université Paris XI (2003).
[38] B. O. Mysen, *Am. Mineralogist* **75** (1990) 120.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse a permis de formuler une nouvelle matrice vitreuse capable d'incorporer les déchets issus du retraitement de combustibles UOX à hauts taux de combustion (60 GWj/t, à comparer à 33 GWj/t pour le combustible de référence actuel). Il était notamment souhaité que ce nouveau verre soit capable de stocker un pourcentage de déchets plus important par conteneur de verre que l'actuel verre R7T7 dans le but de minimiser le nombre de colis de verre produit.

Les matrices vitreuses riches en terres rares (aluminosilicates (LnSiAlO) et borosilicates (LaBS) de terres rares en particulier), capables d'incorporer d'importantes teneurs en lanthanides et actinides et reconnues pour leurs excellentes propriétés de comportement à long terme (résistance à la lixiviation), ont constitué un excellent point de départ pour notre recherche. Une étude préliminaire de formulation a été réalisée, dans le but de mettre au point un verre riche en terres rares (taux de terres rares choisi : 16 % massiques TR_2O_3 soit 3,56 % molaires avec TR = terres rares = La, Ce, Pr et Nd, qui représentent les terres rares les plus abondantes dans les produits de fission) répondant aux contraintes technologiques imposées (capacité d'accueil de l'ensemble du spectre de déchets, température d'élaboration ≤ 1300°C, T_g (nouveau verre) > T_g (verre R7T7), faible tendance à la cristallisation et excellentes propriétés à long terme (excellent comportement vis-à-vis de l'altération par l'eau et une bonne tenue à l'auto-irradiation)). Cette étude a, entre autres, permis de mettre en évidence la forte tendance des verres chargés en alumine à cristalliser sous forme d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, aussi bien lors d'un refroidissement contrôlé de la fonte que par traitement thermique de nucléation et de croissance du verre. A l'issue de cette première étape, le Verre AS, à faible teneur en alumine, a été sélectionné comme matrice potentielle de confinement. Sa composition molaire est la suivante :

$$61{,}79\ SiO_2 - 8{,}94\ B_2O_3 - 3{,}05\ Al_2O_3 - 14{,}41\ Na_2O - 6{,}32\ CaO - 1{,}89\ ZrO_2 - 0{,}81\ La_2O_3 - 0{,}76\ Ce_2O_3 - 0{,}35\ Pr_2O_3 - 1{,}68\ Nd_2O_3.$$

Le comportement respectif des quatre terres rares a été comparé au sein de ce verre, en introduisant chaque terre rare séparément. Il apparaît que les trois terres rares (lanthane, praséodyme et néodyme) présentent des comportements très voisins. Les seules évolutions significatives observées au sein des trois verres sont liées aux variations de numéro atomique de la terre rare étudiée (et donc de son rayon ionique), provoquant des évolutions de T_g, de viscosité et de paramètres de maille au sein des phases apatites formées. En revanche, le cérium présente un comportement légèrement différent par rapport aux trois autres terres rares, dû à la co-existence de ses deux degrés d'oxydation III et IV dans le verre. Il s'avère en particulier que le cérium possède une très faible solubilité dans le verre AS (due à la présence de Ce(IV) très peu soluble). Néanmoins, l'ajout de nitrure d'aluminium permet, lors de l'élaboration, la réduction d'une forte proportion de Ce(IV) en Ce(III), plus soluble et la phase cristalline qui précipite après traitement thermique est également majoritairement une phase apatite au cérium.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude structurale de la matrice vitreuse sélectionnée (Verre AS). En particulier, il semblait intéressant de déterminer le rôle structural de la terre rare au sein du verre, de sonder son environnement local, d'étudier l'influence d'autres constituants du verre (Si, B, Al, Na, Ca) sur celui-ci et de relier ces différentes évolutions structurales à la tendance des verres à cristalliser sous forme d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$. Dans ce but, une seule terre rare a été introduite (le

néodyme dans la plupart des cas) au lieu des quatre précédentes (cette substitution est justifiée grâce aux résultats de l'étude précédente) et plusieurs séries de verres, dérivées du verre AS, ont été élaborées :

- La série de verres Ndx, à pourcentage variable en néodyme, afin d'étudier l'évolution de l'environnement de la terre rare en fonction de sa concentration,
- La série de verres (Na-Al)Rx, à caractère peralcalin ou peralumineux variable, c'est-à-dire présentant un rapport R = [(Na_2O + CaO) / (Na_2O + CaO + Al_2O_3)] variable, dans le but de comprendre l'influence du nombre d'atomes d'oxygène non pontants (NBO) disponibles dans la matrice vitreuse sur l'environnement de la terre rare,
- La série de verres (Si-Al)Rx, présentant un rapport (Si / Al) variable et la série de verres (Si-B)Rx présentant un rapport (Si / B) variable, pour comprendre l'influence des éléments formateurs de réseau (Si, B et Al) sur l'environnement de la terre rare,
- Un verre au sein duquel la totalité du calcium a été substitué par du sodium, afin d'étudier l'effet de la suppression du calcium dans le verre sur sa tendance à la cristallisation et sur l'environnement du néodyme.

L'étude de ces différentes séries de verres par spectroscopie Raman et par RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B d'une part et par absorption optique basse température et par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme d'autre part nous a permis d'obtenir des informations complémentaires sur la structure globale du réseau vitreux et sur l'environnement local autour de la terre rare dans les différents verres.

Il a ainsi été mis en évidence, à l'aide de ces différentes séries de verres, que la terre rare joue le **rôle de modificateur de réseau** au sein du verre AS (formation de NBO). De plus, ce verre étant relativement dépolymérisé, la terre rare réussit à satisfaire aisément son environnement, dans des zones **silicates alcalines/alcalino-terreuse** dépolymérisées, en s'entourant d'une proportion significative de NBO dans sa première sphère de coordination. Sont donc présents dans son entourage des atomes de silicium, sodium et calcium, et la présence de bore dans l'environnement de la terre rare n'est pas exclue. Toutefois, des informations complémentaires sur la localisation du bore dans le verre et en particulier autour de la terre rare sont encore nécessaires afin de proposer un modèle structural tout à fait satisfaisant. Néanmoins, il a été montré que le modèle structural proposé par Li[1] dans un système verrier proche du nôtre (concernant l'environnement de la terre rare et la structure du verre) ne s'applique pas à nos verres. En particulier, nous n'avons pas observé d'incorporation préférentielle de la terre rare dans des zones du type métaborate de terre rare au sein du verre.

Augmenter la teneur en Nd_2O_3 dans le verre AS engendre une dépolymérisation du réseau vitreux (associée au rôle de modificateur de la terre rare) et une augmentation du rapport d'unités BO_3 / BO_4, comprise comme étant due à une compétition entre les ions Nd^{3+} et les entités $[BO_4]^-$ vis-à-vis des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+}. En outre, l'augmentation de la teneur en terres rares dans le verre ne provoque pas d'évolution notable au niveau de l'environnement du néodyme (même type de seconds voisins, covalence de la liaison Nd-O inchangée). Toutefois, à mesure que la teneur en terres rares augmente au sein du verre, le néodyme devient plus contraint et sa tendance à se séparer du mélange pour cristalliser sous forme d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ augmente. En outre, il n'a été mis aucune clusterisation de type TR-O-TR en évidence à moins de 4 Å au sein des verres, même fortement chargés en terres rares (30 % massiques de Nd_2O_3).

En revanche, il apparaît que la variation du caractère peralcalin ou peralumineux du verre provoque de fortes modifications au sein du réseau vitreux et au niveau de l'environnement de la terre rare, gérées

par le nombre de NBO disponibles dans la matrice. Il apparaît ainsi que dans les verres peralcalins, les ions Al^{3+}, uniquement présents dans le verre sous forme d'entités $[AlO_4]^-$ sont compensés par les ions Na^+ et Ca^{2+}, que la quantité d'unités tétraédriques $[BO_4]^-$ diminue à mesure que le caractère peralcalin s'affaiblit, intervenant simultanément avec une repolymérisation du réseau vitreux. En effet, en diminuant la teneur en ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} et en augmentant celle en alumine, la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} disponible pour former des Td BO_4 et des NBO dans les Td SiO_4 diminue. Au sein de ces verres, le degré de polymérisation du réseau dans l'environnement de la terre rare est également contrôlé par la quantité de Al_2O_3 dans le verre : plus la teneur en alumine du verre est forte, plus l'environnement du néodyme est polymérisé et contraint (diminution de la proportion de NBO), et plus sa tendance à se séparer du mélange en cristallisant sous forme d'apatite est marquée.

Au sein des verres peralumineux, les ions Al^{3+} se trouvent en proportion excédentaire par rapport aux ions Na^+ et Ca^{2+}, mais sont néanmoins toujours présents sous forme d'entités $[AlO_4]^-$. Ceci est dû au fait qu'une fraction des ions Nd^{3+} est localisée autour des entités $[AlO_4]^-$ en tant que compensateur de charge, l'autre partie étant située dans les zones silicatées du verre, au sein desquelles des NBO ont été créés par la terre rare ou par des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} pour permettre l'insertion de la terre rare. Enfin, dans ces verres, il apparaît que l'aluminium joue le rôle d'agent diluant des terres rares au sein du réseau silicaté relativement polymérisé en permettant aux ions terres rares de compenser, au moins en partie la charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$, réduisant de ce fait la tendance du verre à se séparer du réseau vitreux.

Dans le cas de verres possédant un rapport "mixte" peralcalin / peralumineux (cas du verre (Na-Al)R50), une séparation de phases (vraisemblablement entre des zones borates et des zones silicates) est observée, et il est fortement envisageable qu'une partie des ions néodyme soit localisée dans les sites borates.

Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de bore au sein du verre AS n'a pas grande influence sur la structure du verre puisque le rapport d'unités BO_3 / BO_4 reste constant, de même que la coordinence des ions Al^{3+}, toujours présents dans les verres sous forme d'entités $[AlO_4]^-$. Il apparaît uniquement une repolymérisation du réseau vitreux à mesure que le taux en bore augmente, comprise comme étant due à la délocalisation d'ions sodium et/ou calcium, initialement situés autour du silicium et de la terre rare, vers les atomes de bore pour la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, conduisant par là même à une réduction du nombre de NBO par tétraèdre SiO_4. Au niveau de l'environnement de la terre rare, de plus fortes évolutions sont observées avec la variation du rapport (Si / B) : diminution de la covalence de la liaison Nd-O (absorption optique), associée à une augmentation de la distance Nd-O (EXAFS), disparition des épaulements sur la transition hypersensible. Ceci traduit une diminution de la proportion de NBO dans l'environnement du néodyme. Néanmoins, il est difficile de statuer précisément sur la localisation des atomes de bore dans ces verres et plus particulièrement dans l'environnement de la terre rare.

Enfin, substituer l'ensemble des atomes de calcium par des atomes de sodium a une forte influence sur la cristallisation de la phase apatite. Dans le cas du verre sans calcium, une apatite sodique $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$ se forme, mais en beaucoup plus faibles proportions.

L'ensemble de ces résultats montre que le choix de composition du verre AS répond de manière satisfaisante à tous les critères imposés pour l'application visée. Dans le but de réduire au maximum la tendance de ces verres à cristalliser lors du refroidissement des colis, il pourrait être proposé de substituer une proportion du calcium par du sodium. Toutefois, il est nécessaire de trouver dans ce cas un

compromis entre la diminution de la tendance à la cristallisation et le risque de la diminution de la durabilité chimique du verre. Egalement, la valeur de 16 % massiques de terres rares introduites au sein du verre sélectionné apparaît être une teneur maximale acceptable vis-à-vis des problèmes de cristallisation au sein du verre lors du refroidissement des colis de verres.

A l'avenir, il serait utile de mieux comprendre le rôle structural du bore dans le réseau vitreux et au voisinage de la terre rare. A cet effet, des études de luminescence de l'europium dans certains verres de nos séries nous permettrait d'avoir accès au nombre de sites occupés par le néodyme dans ces verres (un site « moyen » composé d'atomes de silicium et de bore, ou deux sites, l'un silicaté et l'autre boraté). Egalement, il serait intéressant d'accéder à une analyse de nos verres par RMN ^{11}B 3QMAS pour déterminer la proportion d'unités BO_3 contenant des NBO.

Il serait également intéressant de mieux cerner la répartition des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} au sein du verre (compensation aléatoire ou non des entités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ par les deux types d'ions). Ceci pourrait être réalisé en synthétisant une nouvelle série de verres dérivés du Verre AS contenant un rapport Ca / Na variable, en balayant la gamme de composition de [CaO] = 0 (déjà élaboré) à $[Na_2O]$ = 0 (d'une part avec TR = Nd et d'autre part avec TR = La + Nd). De cette manière, la comparaison des signaux RMN ^{27}Al et ^{11}B des différents types de verres (et surtout des verres extrêmes de la série) avec ceux présentés dans la littérature pourraient permettre de mieux comprendre l'agencement de ces ions dans le verre. Egalement, pour analyser l'effet de la nature de l'ion modificateur sur la structure du verre, l'environnement de la terre rare et sur la tendance à la cristallisation, et dans le but de visualiser son influence sur la nature du second voisin de la terre rare, il serait intéressant d'élaborer des verres dérivés du verre AS en changeant la nature de l'alcalin (Li, Na, K et Cs).

Par ailleurs, il serait utile, afin de compléter ce travail, d'étudier l'effet de la concentration en zirconium sur la structure du verre. Ceci pourrait être réalisé en élaborant et en caractérisant une nouvelle série de verres à pourcentage variable en ZrO_2.

Enfin, en ce qui concerne les méthodes de caractérisation autour du néodyme, il pourrait être envisagé de calculer les paramètres de Judd-Ofelt de nos différents verres et d'analyser ces derniers par résonance paramagnétique électronique.

[1] H. Li, Y. Su, L. Li, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **292** (2001) 167.

ANNEXE 1

COMPLÉMENTS D'INFORMATIONS

SUR LES DÉCHETS NUCLÉAIRES

ANNEXE 1
COMPLÉMENTS D'INFORMATIONS SUR LES DÉCHETS NUCLÉAIRES

I. ASPECTS GÉNÉRAUX ET POLITIQUES SUR LE CYCLE DU NUCLÉAIRE DANS LE MONDE

A. Généralités sur l'industrie nucléaire

Le parc électronucléaire mondial n'est quasiment constitué que de réacteurs thermiques, c'est-à-dire de réacteurs où la fission est provoquée par des neutrons lents. Dans l'industrie nucléaire, on distingue plusieurs filières, chaque filière étant définie par la combinaison entre la nature du combustible, celle du modérateur et enfin celle du fluide caloporteur.
La nature du combustible est intimement liée au choix du modérateur. Le modérateur le plus efficace, mais qui a l'inconvénient d'être cher, est l'eau lourde (D_2O), suivi du graphite de haute pureté et enfin l'eau ordinaire. Avec les deux premiers modérateurs, il est possible de réaliser des réacteurs fonctionnant avec de l'uranium naturel. En revanche, l'usage d'eau ordinaire (aussi appelée légère) comme modérateur impose d'utiliser comme combustible de l'uranium enrichi en ^{235}U. Cet enrichissement est rendu nécessaire pour compenser les captures fertiles plus élevées des neutrons d'énergie intermédiaire par ^{238}U (les neutrons disparaissent alors avant d'avoir atteint les basses énergies pour lesquelles ils produisent avec un bon rendement la fission de ^{235}U).

Actuellement, plus de 430 centrales nucléaires civiles existent à travers le monde[1]. La majorité d'entre elles est constituée par la classe des réacteurs à neutrons thermiques ralentis par de l'eau ordinaire qui sert également de fluide caloporteur. Ils utilisent généralement comme combustible de l'oxyde d'uranium UO_2 enrichi en ^{235}U (à hauteur d'environ 3,5 % contre 0,7 % à l'état naturel). Ces réacteurs sont de deux types : à eau pressurisée (REP ou PWR en anglais pour Pressurised Water Reactor) ou bien à eau bouillante (BWR : Boiling Water Reactor). Les REP constituent la filière nucléaire la plus importante au monde avec plus de 250 réacteurs en service[1]. En France ils représentent la quasi-totalité du parc électronucléaire avec 54 réacteurs qui devraient par ailleurs arriver en fin de vie vers 2020. Ainsi la France dispose du deuxième plus grand parc de centrales nucléaires au monde derrière les USA (73 REP).

Remarque : Il existe aussi des réacteurs dits à neutrons rapides (RNR). Ils ne comportent pas de modérateur et utilisent une forte proportion de noyaux fissiles pour compenser la faible section efficace de l'élément fissile[2]. Les réacteurs les plus connus de ce type sont les surgénérateurs comme l'était Superphénix. Utilisant comme combustible de l'uranium enrichi en ^{239}Pu entre 15 et 20 %, les RNR sont dits surgénérateurs lorsqu'ils transforment davantage de ^{238}U en ^{239}Pu qu'ils ne consomment de plutonium par les réactions de fission.

B. L'avenir du combustible usé

A l'issue du fonctionnement du combustible en réacteur, le **combustible usé** est composé d'uranium et de plutonium, composés énergétiquement valorisables et de déchets produits lors de la réaction de fission. La quantité de combustible usé produite en France est de l'ordre de **1200 tonnes par an**[3]. Se pose alors la question du devenir de ce combustible usé. Aujourd'hui, deux politiques sont viables : le stockage direct ou le retraitement.

- La première stratégie consiste à stocker directement le combustible usé dans des couches géologiques profondes après plusieurs décennies d'entreposage sous eau ou dans des conteneurs secs. Cette voie, que l'on appelle le « **cycle ouvert** » du combustible nucléaire, est actuellement adoptée par les USA, la Suède ou encore le Canada. Elle peut correspondre soit à un recours limité au nucléaire soit à une politique d'attente suivant que le combustible usé est considéré comme un déchet ou une matière dont le statut est en attente de définition.
- La deuxième stratégie, privilégiée par la France, la Grande Bretagne, le Japon ou encore la Russie, consiste à retraiter le combustible usé de manière à récupérer et recycler l'uranium et le plutonium valorisables. En effet ces éléments constituent une part essentielle de la masse du combustible usé actuel (96 % d'uranium et 1 % de plutonium). Les 3 % restant du combustible usé constituent des déchets ultimes (produits de fission et actinides mineurs) pour lesquels il convient de dégager la ou les solutions les plus appropriées, en particulier au regard des considérations de sûreté. Cette voie constitue le « **cycle fermé** » du combustible nucléaire.

En France, la politique de retraitement du combustible usé a essentiellement été motivée par la revalorisation du plutonium dans de nouveaux combustibles pour les surgénérateurs. En effet, le plutonium présent dans le combustible usé présente un fort potentiel énergétique : après trois ans de refroidissement avant retraitement et un an d'entreposage, la majeure partie du plutonium retraité est constituée d'éléments fissiles (57 % de ^{239}Pu, 10 % de ^{241}Pu[1]). A cet attrait se joint le fait que la poursuite de l'industrie nucléaire telle qu'elle est développée aujourd'hui pourrait conduire à la raréfaction des gisements exploitables d'uranium. En effet, bien que l'uranium soit un élément plus abondant que l'argent par exemple, il est largement disséminé, si bien qu'il existe peu de gisements économiquement rentables : les réserves en ^{235}U ne seraient alors guère supérieures à celles estimées pour le pétrole[4].

C'est ainsi qu'il fut décidé dans les années 70 en France de construire Superphénix et des usines de retraitement à la Hague. Cependant, en l'absence de programme surgénérateur significatif capable d'utiliser les quantités importantes de plutonium séparé, EDF et Gogema (compagnie générale des matières nucléaires) décidèrent en 1985 de recycler partiellement le plutonium dans des REP sous forme de combustible mixte d'oxyde d'uranium (appauvri à 0,22 % ^{235}U, sous produit de l'enrichissement) et d'oxyde de plutonium (5 % de Pu fissile), appelé MOX[1]. Ce combustible a été utilisé pour 1/3 du cœur du réacteur dans 11 REP en 1997[1]. De cette manière, entre 1987 et 1995, 12 tonnes de plutonium ont été recyclées en France. Cela permet d'économiser 10 à 30 % de la consommation en uranium naturel, 30 % des coûts d'enrichissement[1] (le taux d'incinération du plutonium dans ces combustibles est de l'ordre de 30 %). Cependant, cet emploi ne peut consommer tout le plutonium contenu dans les combustibles usés déchargés chaque année. Comme il n'est pas question d'entreposer pendant des années du plutonium séparé qui se dégraderait (^{241}Pu fissile se transforme en ^{241}Am), les quantités retraitées à la Hague sont limitées aux seules possibilités du recyclage. Ainsi, environ 1/3 du combustible usé produit annuellement est provisoirement entreposé sans intention de retraitement pour l'instant. Il ne s'agit pas d'un déchet en tant que tel mais plutôt d'une matière potentiellement valorisable dans l'attente de décisions ultérieures (retraitement différé ou stockage direct).

C. Classification française des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont particulièrement bien identifiés et leur volume est prédictible. Ils peuvent être classés en un nombre limité de catégories bien définies. On distingue en France trois catégories de déchets radioactifs, classés suivant le niveau de leur activité (traduction de l'intensité de la radioactivité)

et suivant la nature des radionucléides qu'ils contiennent, notamment leur période (temps au bout duquel la moitié des éléments se sont transmutés par désintégration radioactive) :

- **Les déchets de catégorie A** sont des déchets de faible et moyenne activité ne contenant que des radionucléides à vie courte (voire quelques traces d'émetteurs à vie longue), c'est-à-dire dont la période est inférieure à 30 ans. Après une durée de 300 ans de surveillance institutionnelle, leur radioactivité a atteint un niveau équivalent à celui de la radioactivité naturelle et ils peuvent être banalisés. Ils proviennent de l'utilisation des radionucléides à des fins de recherche, des déchets de fonctionnement des réacteurs (résine échangeuse d'ions, vannes, pièces mécaniques défectueuses, vêtements, …) ou encore de certains déchets dits technologiques des usines du cycle. Leur volume est très important par rapport au volume des autres déchets radioactifs : ils représentent environ 90 % du volume global des déchets. En France, après conditionnement, ils sont produits à hauteur de 20000 à 30000 m^3 par an[1]. Ils sont stockés en site de surface (au centre de la Manche d'une capacité de 530000m^3 entre 1969 et 1994, et depuis 1992 au centre de l'Aube à Soulaines d'une capacité d'un million de m^3 permettant de couvrir les besoins pour une durée d'environ 50 ans).
- **Les déchets de catégorie B** sont des déchets de moyenne activité contenant des radionucléides à vie longue, essentiellement constitués d'émetteurs α. Les déchets B ne dégagent pas ou très peu de chaleur. Ils proviennent essentiellement des installations où sont manipulés des émetteurs α (usine de fabrication du MOX comme Melox de Cogema à Marcoule), du retraitement du combustible usé (boues de décontamination des effluents, fragments de gaines de combustible, coques et embouts d'assemblages, concentrats d'évaporateurs, …), de déchets technologiques et de certains matériaux issus du démantèlement des installations nucléaires. Leur volume de production est inférieur d'environ un ordre de grandeur à celui des déchets A (des actions de réduction de volume font actuellement l'objet de recherches). Comme ils renferment en faible quantité des éléments à vie longue, ils ne peuvent pas être stockés en surface. En France, dans l'attente de la création d'un site de stockage définitif en profondeur, ils sont conditionnés dans du bitume (pour les boues), du ciment (pour les coques et embouts) ou des résines et sont entreposés à la Hague.
- **Les déchets de catégorie C** sont des déchets de haute activité, à fort dégagement de chaleur et chargés en éléments à vie longue. Ils sont constitués soit des combustibles usés dans le cas d'un stockage direct (cycle ouvert, cas de la Suède), soit des déchets obtenus après retraitement du combustible (cycle fermé, cas de la France). Dans l'avenir il pourrait s'y ajouter des combustibles spéciaux non retraités comme ceux des sous-marins nucléaires. La production française de ces déchets est de l'ordre de 200 m^3 par an, soit environ 20 fois moins que les déchets B[1]. Ils sont actuellement vitrifiés et entreposés pour quelques dizaines d'années (période pouvant aller jusqu'à 50 ans) dans des structures bétonnées assurant leur refroidissement par convection forcée d'air sur les sites des usines de retraitement (sites Cogema de la Hague et de Marcoule, certains centres du CEA). Ils sont ensuite en principe destinés au stockage géologique en profondeur (vers 500 à 700 m de profondeur[5]) afin de les isoler définitivement de la biosphère et de l'homme pour garantir un relâchement éventuel des radioéléments compatible avec les règles fondamentales de sûreté.

D. Loi du 30 Décembre 1991

La gestion des déchets nucléaires est devenue aujourd'hui un enjeu très important dont dépendent en partie la crédibilité et la pérennité du programme électronucléaire civil. Notamment, les déchets

nucléaires sont considérés par les Français comme une des principales causes de risque pour l'environnement.

En France, une réflexion originale d'envergure s'est engagée pour définir une politique de gestion des déchets nucléaires à vie longue rigoureuse, ouverte et débattue à l'échelon national. Celle-ci a conduit le Parlement au vote de la loi sur les déchets nucléaires du 30 décembre 1991 (encore appelée loi « Bataille »). Cette loi a pour objectif d'inciter la communauté scientifique et technique à poursuivre des recherches afin de fournir au pouvoir politique, en 2006, des éléments permettant de prendre des décisions quant à la gestion définitive des déchets à vie longue. L'article 4 définit 3 axes de recherche qui sont :

1- La recherche de solutions permettant la **séparation** et la **transmutation** des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets (sous le pilotage du CEA en collaboration avec Cogema).
2- L'étude des possibilités de **stockage** réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains (sous le pilotage de l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, ANDRA).
3- L'étude de procédés de **conditionnement** et d'**entreposage** de longue durée en surface de ces déchets (sous le pilotage du CEA en partenariat avec Cogema, l'ANDRA et EDF).

D'une certaine façon, cette loi reconnaît la nécessité d'élargir le champ des options techniques au-delà du stockage profond et envisage une gestion différente des divers radionucléides selon la durée dans laquelle s'inscrit leur radiotoxicité, contrairement à ce qui est fait actuellement où tous les déchets de haute activité sont confinés dans le verre R7T7.

II. RECHERCHES MENÉES DANS LE CADRE DE LA LOI SUR LA GESTION DES RADIONUCLÉIDES A VIE LONGUE

A. Séparation poussée des déchets à vie longue

Avant toute prise de décision quant au devenir des déchets nucléaires de haute activité, le premier axe de la loi du 30/12/91 demande d'explorer plus avant les possibilités de séparation. Il s'agit d'étudier la possibilité d'opérer un tri complémentaire parmi les déchets nucléaires de haute activité afin d'en isoler les radionucléides présentant les périodes les plus longues majoritairement responsables de la radiotoxicité à long terme et qui pourraient relever d'une gestion particulière. La séparation poussée de ces éléments constitue la clé de voûte essentielle au développement de futurs moyens permettant de réduire les risques que les déchets radioactifs pourraient faire courir à l'homme et à l'environnement. Cependant, l'ensemble des éléments que l'on pourrait envisager de séparer ne constitue pas un groupe homogène, que l'on considère leur nombre de masse ou leur place dans la classification périodique. Il n'est donc pas possible de traiter globalement la question de la séparation poussée des différentes catégories de radionucléides à vie longue : il faut se résoudre à envisager des procédés de séparation spécifique pour chacune d'entre elles. Mais cela ne peut pas être réalisé pour des raisons économiques dans le cas de tous les radionucléides à vie longue : des priorités doivent donc être déterminées. Ces priorités sont dictées par les considérations de radiotoxicité indiquées plus haut. Il apparaît ainsi très clairement que **les efforts de recherches doivent prioritairement se porter sur les actinides mineurs** (Np, Am, Cm de radiotoxicité plus élevée) **et sur certains produits de fission à vie longue** comme ^{135}Cs, ^{129}I et ^{99}Tc (plus mobiles dans les conditions qui prévaudront dans un site de stockage souterrain) qui sont majoritairement responsables de la radiotoxicité à long terme.

Les programmes de **séparation poussée** des actinides mineurs sont composés par (Figure 1):

- Un aménagement du procédé Purex afin d'extraire le neptunium en l'oxydant à l'état +VI. Cette possibilité focalise l'essentiel des actions de recherche menées sur l'aménagement du procédé Purex. Dans les solutions nitriques de dissolution du combustible usé, le neptunium est présent aux degrés d'oxydation V et VI. La possibilité de son extraction par le TBP réside donc dans l'ajustement de l'état d'oxydation du neptunium en déplaçant quantitativement l'équilibre redox dans le sens de l'oxydation du neptunium à l'état VI.
- Un procédé d'extraction liquide-liquide spécifique pour les actinides mineurs trivalents Am et Cm. Il s'agit d'un problème complexe (forte acidité de la solution à traiter, difficulté de la séparation actinides (III) / lanthanides (III)) pour lequel la stratégie la plus souvent évoquée consiste à envisager un procédé de séparation liquide-liquide en deux étapes :
  - **La première étape est une co-extraction sélective des actinides mineurs et des lanthanides** trivalents (en raison de la forte similitude existant au niveau des propriétés chimiques entre ces éléments) sans modification de la concentration en acide nitrique des effluents (2 à 4 N). La faisabilité de ce procédé a été démontrée à l'échelle du laboratoire : il s'agit du procédé DIAMEX (acronyme de diamide extraction) qui utilise un extractant malonamide (une sous-famille de diamide) de formule générique $(RR'NC{=}O)_2CHR''$, avec R, R' et R'' des groupes alkyle, aryl ou oxyalkyle. De tels extractants sont intéressants du fait de leur totale incinérabilité (constitués exclusivement de C, H, O et N, exempts de toute charge minérale) qui permet une minimisation des déchets secondaires par leur relâchement possible dans l'atmosphère.
  - **La deuxième étape est une extraction sélective des actinides mineurs** trivalents à partir de la solution issue de la mise en œuvre du procédé DIAMEX (d'acidité nitrique comprise entre 0,5 et 1 $mol.L^{-1}$) : c'est le procédé SANEX (acronyme de selective actinide(III) extraction). Cette étape est de loin la plus difficile à réaliser du fait de la grande similitude des comportements chimiques des actinides(III) et des lanthanides(III) tandis que les lanthanides sont la famille de produits de fission la plus abondante (50 à 60 fois plus nombreux que les actinides mineurs dans le cas d'un combustible UO_2 enrichi, d'un taux de combustion de 33 $GWj.t^{-1}$ et de 3 ans de refroidissement du combustible usé avant retraitement). Il s'agit donc d'exacerber, pour les exploiter, des différences très ténues. Les principales voies explorées à ce jour concernent la complexation sélective des actinides(III) par des ligands donneurs polydentates (qualifiés de mous au sens de Pearson[6,7]) contenant des atomes d'azote ou de soufre, capables d'engager les cations métalliques dans des liaisons de caractère partiellement covalent : on sait en effet que les actinides(III) y sont légèrement plus enclins que les lanthanides en raison de la plus forte extension radiale des orbitales 5f des actinides par rapport aux orbitales 4f des lanthanides.

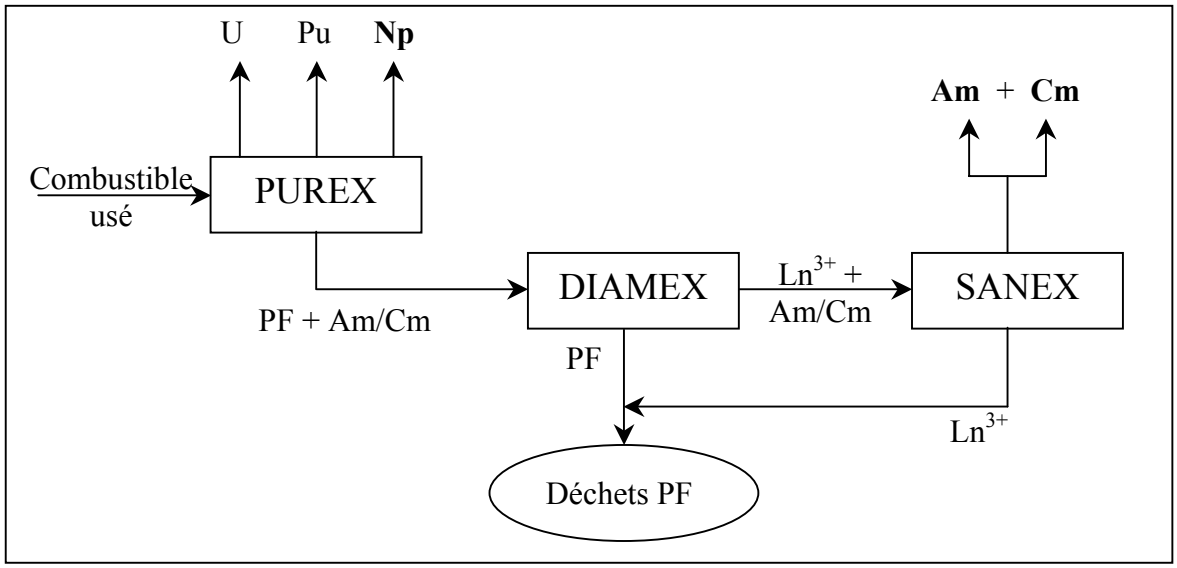


Figure 1. Etapes envisagées pour la séparation poussée des actinides mineurs.
PF : produits de fission ; Ln^{3+} : lanthanides trivalents contenus dans les produits de fission.

B. Transmutation ou confinement spécifique des déchets à vie longue

La transmutation des éléments à vie longue a pour but de réduire l'échelle des temps à considérer pour la gestion des déchets ultimes afin de la rendre compatible avec des durées crédibles de surveillance institutionnelle. L'objectif visé est de minimiser, voire de supprimer, les produits radioactifs à vie longue en les transformant dans des réacteurs en produits à vie plus courte et même, si possible, en élément stable. Plusieurs types de réacteurs peuvent être envisagés : des réacteurs à neutrons thermiques, des réacteurs à neutrons rapides (RNR) sousgénérateurs ou encore des réacteurs hybrides composés d'un réacteur sous-critique alimenté par un accélérateur de particules (cas du cycle ^{232}Th-^{233}U) [8,9,10,11]. Deux types de réactions nucléaires avec les neutrons sont possibles pour traiter les déchets :

- La transmutation qui, par suite d'une capture neutronique, transforme un noyau radioactif en noyau stable. Cette réaction de capture serait le seul moyen de transformer les produits de fission à vie longue en produits stables. Bien que cette opération n'ait pas encore été réalisée, on sait que l'efficacité de la transmutation des produits de fission est améliorée par l'emploi de neutrons thermiques ou épithermiques, c'est-à-dire d'énergies comprises entre quelques eV et 10 keV : de tels spectres d'énergie sont la norme des réacteurs de type REP, mais on peut aussi les obtenir dans des RNR.
- L'incinération qui revient à provoquer une fission du noyau. Cette méthode constitue le moyen le plus efficace de transmuter les transuraniens : la fission s'accompagne de production d'énergie, de neutrons supplémentaires et de fragments stables ou radioactifs avec une période nettement plus courte (environ 94 % des résidus de fission sont des noyaux stables plusieurs années après l'irradiation en réacteur). Signalons que cela est dès à présent appliqué au plutonium avec l'emploi de combustible MOX. Dans l'avenir, d'autres voies d'incinération plus efficaces du plutonium pourront être envisagées (remplacement des 3,5 % de ^{235}U du combustible traditionnel par 2/3 de ^{235}U et 1/3 de ^{239}Pu pour stabiliser le stock de plutonium). L'incinération des actinides mineurs comme l'américium ne peut se faire dans les réacteurs thermiques classiques : les caractéristiques des flux neutroniques des REP sont tels que l'incinération des actinides mineurs est alors consommatrice de neutrons (ils agissent comme des « poisons » neutroniques). Les solutions semblent plutôt se tourner vers l'emploi de réacteurs thermiques à très haut flux ou des RNR plus avantageux permettant une incinération accompagnée d'une production nette de neutrons.

De plus, le recyclage en réacteurs des déchets à vie longue peut être envisagé selon deux voies : une voie dite homogène où les déchets sont mélangés au combustible standard (possible pour Np), et une voie dite hétérogène où les déchets sont séparés du combustible standard et placés dans des cibles spécifiques (voie privilégiée pour Am).

A l'heure actuelle, la transmutation demeure une stratégie assez prospective qui en reste au stade théorique. D'un point de vue technologique, elle est jugée prometteuse et possible. Cependant elle demande une longue phase d'expérimentation nécessitant la mise en place de dispositifs peu conventionnels (nouveaux types de réacteur) qui ne la rend guère concevable avant une vingtaine d'années. De plus elle se heurte à plusieurs autres difficultés :

- La fabrication d'éléments combustibles présente des obstacles techniques compte tenu de la forte radioactivité de certains éléments. Ainsi les experts s'accordent pour dire qu'il sera probablement impossible de fabriquer des combustibles à forte concentration en curium du fait de la forte activité γ de ses isotopes 243 et 244. Dans ce cas il sera nécessaire de séparer l'américium et le curium entre eux à l'issue du procédé SANEX (procédé SESAME : selective extraction and separation of americium by means of electrolysis). Le curium séparé pourra alors être entreposé en attendant sa décroissance naturelle en plutonium capable d'être incinéré[8] (ce processus nécessite au moins un siècle). Concernant les produits de fission, il est courant que plusieurs isotopes d'une même espèce chimique mais de radiotoxicités très différentes soient présents. Afin d'éviter de transformer des produits stables en produits radioactifs, seuls les produits de fission ne nécessitant pas de séparation isotopique (trop coûteuse) sont susceptibles d'être transmutés (par exemple ^{129}I, ^{99}Tc ou encore ^{126}Sn).
- La transmutation devra montrer sa viabilité économique. De plus elle suppose implicitement une poursuite et un développement du programme électronucléaire français avec une diversification et une spécialisation de certains types de réacteurs, ce qui impose de repenser le parc électronucléaire français actuel.

Par conséquent il est peu probable que la transmutation puisse transformer et faire disparaître tous les radionucléides à vie longue : la transmutation risque de s'avérer impossible pour le césium et le curium. Le recours au conditionnement et au stockage souterrain a donc toutes les chances de demeurer nécessaire.

C. Stockage des déchets radioactifs

Les déchets B et C, qui sont pour l'instant entreposés sur les sites de production, sont destinés à être envoyés en stockage géologique profond, si cette solution est adoptée par le gouvernement à l'issue du calendrier défini par la loi sur les déchets radioactifs du 30/12/91. Contrairement à l'entreposage, le stockage implique l'évacuation définitive sans surveillance ultérieure (abandon) des déchets solides (la réversibilité du stockage peut cependant être souhaitée pour remédier à une erreur de diagnostic ou si dans le futur de meilleures solutions étaient trouvées). La sûreté d'une telle gestion repose sur l'utilisation de trois barrières[5] :

- Le colis de déchets qui constitue l'objet élémentaire placé dans le site de stockage et dont les propriétés de comportement à long terme sont primordiales pour assurer la sûreté du stockage.
- La barrière ouvragée qui regroupe les matériaux disposés entre le colis et la formation géologique. Elle peut être constituée d'une épaisseur métrique de bentonite (argile présentant d'excellentes caractéristiques physico-chimiques de rétention) et d'un matériau cimentaire.

- La barrière géologique, c'est-à-dire la formation naturelle (vers 500-700 m de profondeur) dans laquelle est placé le site de stockage et dont le choix doit précisément être justifié par des expérimentations en laboratoire souterrain. Dans ce cadre, les eaux souterraines sont le principal ennemi du stockage, capables de déplacer les radionucléides jusqu'à la géosphère et la chaîne alimentaire de l'homme après lixiviation du colis. En France, deux types de formations géologiques sont prospectés : le granite à La Chapelle-Bâton (26) (formations correspondant souvent à des environnements profonds très stables) et l'argile à Bure (55) et Marcoule (30) (formations imperméables). Le site de Bure est celui qui a été retenu pour réaliser un laboratoire expérimental souterrain.

La viabilité du concept de stockage s'appuie finalement sur la reproduction de ce que sait faire la nature : la présence de gisements miniers ou de pétrole sont la preuve que la Terre est capable de confiner des éléments pendant des millions d'années. Il faut notamment choisir des formations géologiques dans lesquelles les écoulements d'eau souterraine sont faibles voire inexistants. Toutefois il ne semble pas possible de démarrer effectivement le stockage profond des déchets avant 2020, dans quelque pays que ce soit. Cette situation traduit bien les difficultés à la fois techniques, scientifiques et politiques que l'on rencontre partout pour procéder au stockage définitif des déchets nucléaires. En outre, on peut remarquer que le coût d'une telle gestion risque de se révéler très élevée.

III. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J-L. Vignes, dans *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7ème édition, Ed. J-L. Vignes, G. André, F. Kapala, Société Française de Chimie (1998) 315.
[2] M. Salvatores, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 25.
[3] J.-P. Schapira, *La Recherche* **301** (1997) 65.
[4] A. Pineau, dans *Matériaux du nucléaire*, Ed. Tec&Doc, Académie des Sciences, rst n°5 (2000) 105.
[5] D. Alexandre, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 181.
[6] Rapport scientifique 1999 du CEA, CEA-R-5892, ISSNB 0429-3460 (2000) 379.
[7] C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Lijenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, New partitioning techniques for minor actinides – EUR 19149, Nuclear science and technology series, European comission, Ed. Euratom (2000) 286.
[8] M. Salvatores, A. Zaetta, *L'Actualité Chimique* **8-9** (1997) 12.
[9] M. Salvatores, A. Zaetta, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 93.
[10] H. Nifenecker, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 123.
[11] H. Nifenecker, A. Giorni, J.-M. Loiseaux, *La Recherche* **301** (1997) 75.

ANNEXE 2

THÉORIES STRUCTURALES ET CINÉTIQUES SUR LES VERRES

ANNEXE 2
THÉORIES STRUCTURALES ET CINÉTIQUES SUR LES VERRES

I. THÉORIES STRUCTURALES

A. Modèle de Zachariasen et Warren

Ce modèle repose sur le fait qu'un composé simple (à la base un oxyde) ne peut conduire à l'obtention d'un verre que si les quatre règles suivantes sont respectées :

i. La coordinence du cation est petite, traditionnellement 3 ou 4. Cette règle reprend en quelque sorte le critère de Goldschmidt (1926) énonçant que le rapport des rayons ioniques du cation et de l'oxygène doit être compris entre 0,2 et 0,4, ce qui correspond traditionnellement à des coordinences triangulaires ou tétraédriques.

ii. Les ions oxygène sont reliés au plus à deux cations. Cette règle permet l'instauration d'un désordre n'impliquant pas une augmentation trop importante de l'énergie interne du système : le partage d'un oxygène par trois cations introduit des contraintes topologiques qui rendent plus difficile la création de désordre.

iii. Les polyèdres construits par les ions oxygène ne peuvent partager que leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces. De même que la règle (ii), cette règle permet un plus grand degré de liberté pour bâtir une structure désordonnée relativement ouverte. Dans le cas de polyèdres partagés par faces ou arêtes, il est plus difficile d'introduire du désordre sans distordre de manière significative les polyèdres de coordination.

iv. Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent appartenir simultanément à d'autres polyèdres. Cette condition permet d'assurer l'établissement d'un réseau tridimensionnel de polyèdres.

Bien que les règles de Zachariasen soient un peu trop restrictives, elles sont vérifiées pour la majorité des oxydes connus pour conduire seuls à des verres comme SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, …, appelés oxydes **formateurs de réseau**. Par introduction d'un gros cation faiblement chargé comme Na^+, une rupture des liaisons Si-O-Si dites pontantes se produit (l'oxygène qui lie deux cations formateurs est appelé oxygène pontant). On parle de coupure du réseau : il se crée des atomes d'oxygène non pontants (NBO) selon la réaction schématique suivante (Figure 1) :

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + Na\text{-}O\text{-}Na \rightarrow (\equiv Si\text{-}O^-,Na^+) + (Na^+,{}^-O\text{-}Si\equiv)$$

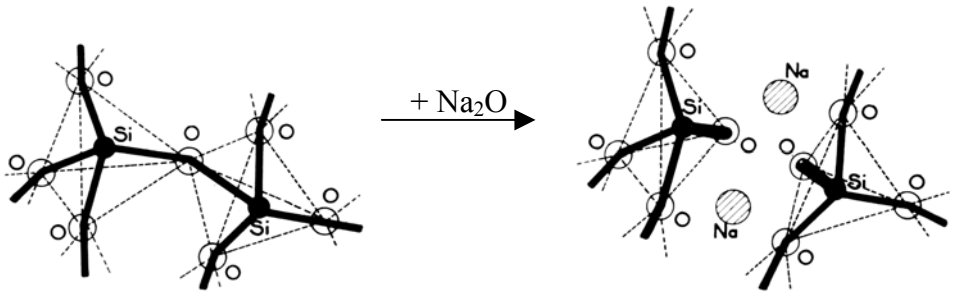


Figure 1. Effet de l'introduction d'un oxyde alcalin dans un verre de silice[1].

Chaque ion Na^+ crée un oxygène non pontant, ce qui conduit à une dépolymérisation progressive du réseau de tétraèdres SiO_4. L'ion Na^+ va préférentiellement se localiser dans les cavités du réseau situées

au voisinage des atomes d'oxygène non pontants : la coordination de l'ion Na^+ sera alors assurée à la fois par des oxygènes non pontants et des oxygènes pontants. Les cations qui altèrent la polymérisation du réseau vitreux comme Na^+ sont appelés des cations **modificateurs de réseau**. Ce sont des cations relativement gros impliqués dans des liaisons ioniques et des coordinences généralement supérieures ou égales à 6 : il s'agit essentiellement des éléments alcalins et alcalino-terreux. Il est important de noter que dans l'hypothèse du réseau continu aléatoire de Zachariasen et Warren, la répartition des modificateurs (et des coupures de liaisons associées) est totalement statistique et que les modificateurs n'adoptent pas des géométries bien définies.

B. Corrélations avec les forces de liaison

Un certain nombre de règles semi-empiriques a cherché à relier l'aptitude à la vitrification et la nature ou la force des liaisons inter atomiques mises en jeu. Parmi elles, l'approche qui a reçu le plus de succès repose sur le critère de Dietzel. Il est fondé sur un modèle ionique qui fait intervenir la charge et la taille des différents ions (et donc leur pouvoir polarisant). Soit Z^+ la valence d'un cation et a la distance à laquelle se trouve l'ion oxygène : a est égal à la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène et dépend de la coordinence. Si l'on traite le problème sur la base d'un modèle électrostatique de charge ponctuelle, l'intensité de la force qu'exerce le cation sur ses premiers voisins (oxygène) est égale à :

$$F = \frac{2Z^+e^2}{4\pi\varepsilon a^2} \quad \alpha \quad \frac{Z^+}{a^2}$$

La grandeur Z^+/a^2 est appelée **force de champ**. Il est d'usage d'attribuer le qualificatif de fort ou de faible aux cations de grande ou de petite force de champ. Dans ce modèle, la liaison covalente est associée aux valeurs élevées de force de champ tandis que la liaison ionique l'est avec les plus faibles. Le critère de Dietzel indique que les formateurs de réseau (forte charge, petit rayon ionique et faible coordinence) ont une force de champ comprise entre 1,4 et 2, alors que les modificateurs ont une faible force de champ comprise entre 0,1 et 0,4. Le comportement des cations de force de champ intermédiaire est plus délicat à prévoir : il dépend de la composition du verre. Dans ce cas, la connaissance du rôle précis joué par le cation nécessite de déterminer son environnement à courte et moyenne distance.

Le concept de force de champ permet d'appréhender de nombreuses propriétés des verres (notamment les phénomènes de séparation de phases) car il permet de quantifier l'influence qu'un cation exerce sur son environnement. De manière imagée, il existe dans les verres une compétition entre les différents cations pour satisfaire leur besoin de coordination par les ions oxygène : ces besoins ont plus de chance d'être remplis pour les cations de plus grande force de champ, ce qui se reflète par exemple par des environnements mieux définis pour ces derniers. La Figure 2 montre les fonctions de distributions radiales partielles autour de certains cations calculées par dynamique moléculaire pour un verre de type R7T7[2]. Les premiers pics correspondant aux formateurs et aux cations de forces de champ élevées (aluminium, zirconium) sont étroits : l'environnement local de ces ions est bien défini. En revanche, autour des modificateurs (sodium, calcium), les premiers pics sont étalés, ce qui est caractéristique d'une plus grande distribution d'environnements locaux.

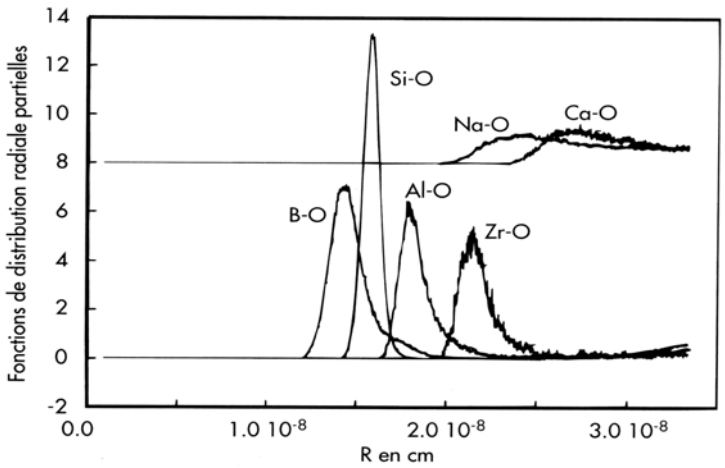


Figure 2. Fonctions de distribution radiale partielle autour des cations pour un verre de type R7T7[2].

II. THÉORIES CINÉTIQUES

L'état le plus stable d'un système à un ou plusieurs composants est la forme cristallisée, c'est-à-dire constituée d'une ou de plusieurs phases cristallines. Le verre est un état dit **hors équilibre** (et le liquide surfondu est métastable : son énergie libre est supérieure à celle du système cristallin.

Un verre est généralement obtenu lorsque le mélange est refroidi suffisamment rapidement depuis l'état liquide. Il est alors à l'état de liquide surfondu. Ensuite en dessous d'une certaine température dite de transition vitreuse T_g, il passe à l'état de verre, état caractérisé par son désordre à grande distance et pour lequel les mouvements diffusionnels collectifs sont bloqués. La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement, elle n'est pas de nature thermodynamique.

Il apparaît que tout système est susceptible de cristalliser dans le domaine de température entre la température de liquidus et la température de transition vitreuse, car étant alors dans un état métastable avec des processus de diffusion activés. Il existe donc une vitesse de refroidissement minimale pour traverser cet intervalle sans cristalliser. Ce seuil est un critère de mesure de l'aptitude du système à former un verre : plus il est élevé et moins le mélange est propre à se vitrifier. Il se détermine à partir de la donnée expérimentale des courbes TTT (Time-Temperature-Transformation), qui sont la résultante de caractères thermodynamiques (variation d'énergie libre due à la cristallisation, en fonction de la surfusion ΔT), et cinétiques (énergie d'activation pour la diffusion).

Le verre va avoir tendance à évoluer vers la phase cristalline ou plus généralement l'ensemble de phases cristallines (selon la composition) qui correspond à son état le plus stable. Etant donné l'ordre de grandeur des énergies d'activation nécessaires à cette transformation (quelques centaines de $kJ.mol^{-1}$), on peut considérer qu'elle n'a pas lieu à température ambiante et jusqu'à des températures proches de T_g. En revanche elle se produit à haute température : c'est la dévitrification.

La dévitrification procède par mécanisme de nucléation et de croissance de petits cristaux délimités par une interface bien définie. Les éléments théoriques de ces mécanismes donnés dans la suite sont tout à fait généraux[1].

A. La nucléation

Dans le cas de la nucléation homogène, lorsque la température est supérieure à T_g, les mouvements atomiques sont autorisés et les fluctuations locales de composition peuvent amener un ensemble d'atomes dans des positions proches de celles qu'ils auraient dans un cristal et conduire à la formation de germes

cristallins. Ces amas peuvent soit se disperser pour redonner le liquide surfondu, soit grossir pour donner un germe cristallin. La variation d'enthalpie libre ΔG associée à l'apparition d'un embryon – supposé sphérique de rayon r – s'écrit comme la somme de deux contributions : une contribution « chimique » de volume ΔG_v (< 0, force motrice de cristallisation) égale à la différence entre les énergies libres des états vitreux et cristallins (dépendance en r^3 si r représente le rayon des embryons), et une contribution rendant compte de la formation d'une interface verre-cristal ΔG_s (> 0) représentant l'enthalpie interfaciale entre le liquide surfondu et le cristal (dépendance en r^2).

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s$$

La variation de ΔG en fonction de r est représentée sur la Figure 3.

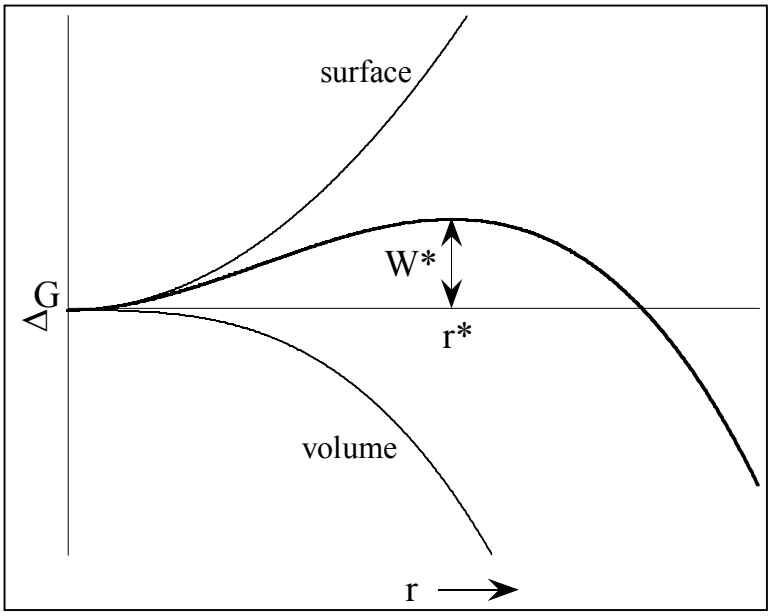


Figure 3. Variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe sphérique de rayon r.

Il existe donc un rayon critique r* au-delà duquel l'embryon est susceptible de devenir un germe stable (toute croissance correspond alors à un abaissement de l'énergie libre du système). L'énergie nécessaire à la formation de ce germe de taille critique est la barrière thermodynamique d'activation W* (> 0). r* et W* sont d'autant plus petits que la surfusion est grande. W* détermine la quantité de germes de taille r* présents à T selon la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_{r*}}{N} = \exp(-\frac{W*}{kT})$$

N représente le nombre volumique d'unités moléculaires, k est la constante de Boltzmann.

La vitesse de nucléation stationnaire, ou nombre de germes stables formés par unité de temps et de volume, correspond au nombre de germes de taille r* qui commencent à croître :

$$I = K\exp(-\frac{\Delta G' + W*}{kT})$$

K est une constante qui dépend de la surface du germe critique et de la fréquence de vibration des atomes, $\Delta G'$ est l'énergie d'activation de diffusion au voisinage de l'interface (diffusion à très courte distance du germe).

I fait apparaître à la fois la barrière d'activation à la formation d'un germe W*, de nature thermodynamique, et la barrière d'activation au passage de l'interface ΔG', de nature cinétique. Les deux termes W* et ΔG' agissent en sens inverse en fonction de la température si bien que la courbe donnant I en fonction de T admet un maximum (Figure 4).

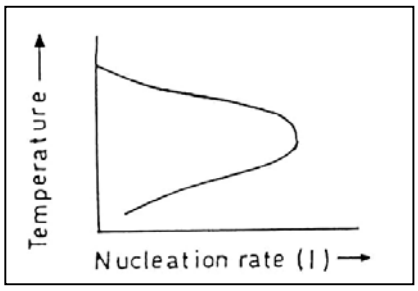


Figure 4. Vitesse de nucléation en fonction de la température.

B. La croissance

La croissance cristalline est contrôlée par trois facteurs :

- La diffusion des unités structurales vers le germe qui se fait à une échelle plus grande que dans le cas de la nucléation.
- La vitesse du passage de l'interface (qui peut être vu comme une réaction chimique).
- La vitesse à laquelle l'énergie libérée par la cristallisation va être évacuée, autrement dit la vitesse du transfert de chaleur à l'interface. Ce point n'est généralement pas considéré pour les verres car il joue beaucoup moins que les deux premiers facteurs dans les systèmes silicatés (vitesses de croissance peu élevées contrairement aux métaux par exemple).

La Figure 5 indique la barrière cinétique ΔG_a et le gain d'énergie libre (molaire) ΔG_v au passage de l'interface.

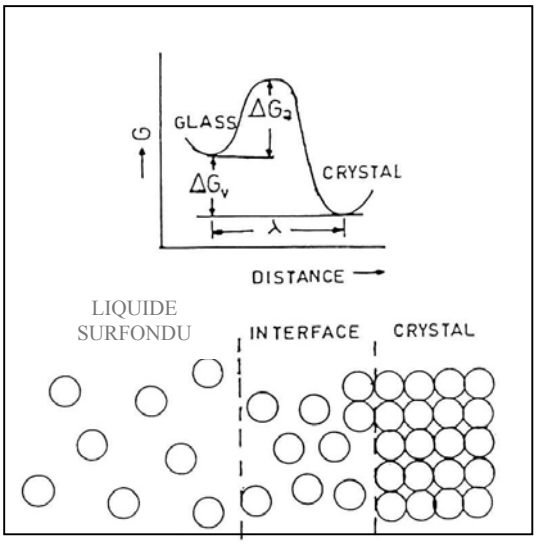


Figure 5. Barrière cinétique au passage de l'interface lors de la croissance des cristaux. L'interface cristal-liquide peut être représentée par un double puits de potentiel décalé de la distance de saut λ.

La vitesse de croissance u est égale à la différence entre le nombre d'atomes qui franchissent l'interface dans le sens verre-cristal et le nombre d'atomes qui la franchissent dans l'autre sens :

$$u = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)\left[1 - \exp\frac{-\Delta G_v}{RT}\right]$$

λ est la longueur caractéristique de l'interface et ν est la fréquence de saut près de l'interface. Cette expression est établie dans le cas de la croissance faisant intervenir un interface rugueux c'est-à-dire présentant de nombreux creux et crans, qui sont autant de sites d'accueil pour de nouveaux atomes (sinon il faut faire intervenir un facteur multiplicatif $0 < f < 1$ représentant la fraction des sites disponibles pour la croissance). La croissance s'effectue à des degrés de surfusion inférieurs à la nucléation du fait que l'énergie de surface ΔG_s peut être négligée dans le cas du grain en cours de croissance.

Aux hautes températures (faibles surfusion ΔT), on peut remplacer l'expression entre crochets par la fraction $\Delta G_v/RT = \Delta H_f \Delta T/RT^2$, ΔH_f étant l'enthalpie de fusion. Dans ce cas la vitesse de croissance se réduit à :

$$u = \frac{\Delta H_f \Delta T}{RT^2} \nu\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

Ainsi la courbe représentant l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température adopte l'allure représentée sur la Figure 6.

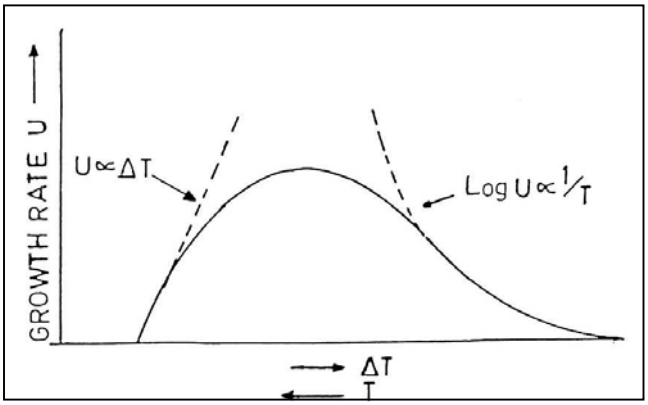


Figure 6. Vitesse de croissance en fonction de la température.

Il est intéressant d'expliciter le lien entre la vitesse de croissance et la viscosité η du liquide surfondu. Celle-ci intervient par l'intermédiaire du coefficient de diffusion D, qui lui est inversement proportionnel, dans la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta\lambda}$$

D peut être reliée à la barrière cinétique de croissance ΔG_a :

$$D = \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

Ainsi u peut s'exprimer de la façon suivante :

$$u = \frac{kT}{3\pi\eta\lambda^2}\left[1 - \exp\frac{-\Delta G_v}{RT}\right]$$

Cette expression traduit bien la forte diminution de la vitesse de croissance lorsqu'on atteint de basses températures, pour lesquelles la viscosité devient élevée.

A partir de ces considérations et notamment à partir de l'allure des courbes de vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la température, il est possible de prédire qu'un liquide conduira par

refroidissement à un verre si le recouvrement des ces deux courbes est faible (courbes très décalées ou zone de recouvrement où I et u sont peu élevées).

Pour la préparation de vitrocéramiques, les traitements thermiques de dévitrification contrôlée communément adoptés font intervenir deux paliers de température (Figure 7) :

- Un palier à température relativement basse au voisinage du maximum de la vitesse de nucléation I pour provoquer une forte nucléation dans le volume, dans l'objectif d'aboutir à une microstructure fine et uniforme. Cette température intervient souvent quelques dizaines de degrés au-dessus de la température de transition vitreuse.
- Un palier à température plus élevée pour assurer la croissance des germes.

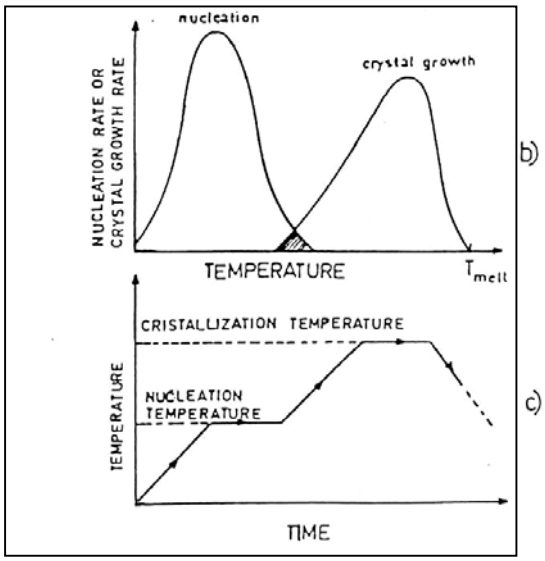


Figure 7. Exemple de traitement thermique de vitrocéramisation

[1] J. Zarzycki, dans *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982)

[2] J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *Actes des journées sur le verre*, Recherche scientifique pour un confinement de haute performance, Université d'Ete CEA/Valrhô, Méjannes-le-Clap, p 87 (1997)

ANNEXE 3

L'APATITE $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$

ANNEXE 3
L'APATITE $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$

I. LES DIFFERENTES CATEGORIES D'APATITE

La formule générale de la phase apatite est : $\mathbf{Me_{10}(XO_4)_6Y_2}$.

- Me représente un cation généralement bivalent (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, …) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+, Rb^+, Cs^+, K^+…) ; des cations trivalents (RE^{3+} (terres rares), An^{3+} (actinides)…) et des cations tétravalents (U^{4+}, Pu^{4+}, Th^{4+},…).
- XO_4 est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-} pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}…) voire bivalent (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}…).
- Y est un site occupé par un anion souvent monovalent (F^-, OH^-, Cl^-…) et parfois bivalent (O^{2-}, CO_3^{2-}…). Des lacunes peuvent également être localisées sur ce site Y.

Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille a et c car les ions substitués sont rarement de taille identique. D'autre part, il peut exister des lacunes dans les sites anioniques.

Les différentes substitutions possibles mettent en évidence la souplesse de la structure apatite à accueillir un grand nombre d'éléments. C'est d'ailleurs ce type de matrice (céramique) qui a pu être envisagé pour le confinement des différents radionucléides tels que les actinides mineurs et l'iode.

II. STRUCTURE DE L'APATITE $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$

L'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ cristallise dans le système hexagonal P63/m avec les paramètres de maille suivants : a = 9,5225 Å (5), c = 7,0200 Å (4) et un volume de maille de 551,3 $Å^3$ (1) (valeurs obtenues pour la céramique apatite élaborée lors de cette étude). Cette structure est constituée de tétraèdres SiO_4 isolés où tous les atomes d'oxygène sont non pontants, ce qui conduit à l'existence de tunnels. Dans cette structure, les atomes de calcium et de néodyme occupent les mêmes sites, de deux types différents :

- Un site 4f de coordinence 9, entouré de trois ponts $O_2 – O_3$ de trois Td SiO_4 différents, jouant le rôle de ligands bidentate et de trois atomes d'oxygène O_1 de différents groupements silicatés (Figure 1).
- Un site 6h de coordinence 7. Parmi ces sept atomes d'oxygène, il existe un pont $O_3 – O_3$, un atome O_1, un atome O_2, deux atomes O_3 et un atome O_4 non pontant (Figure 1).

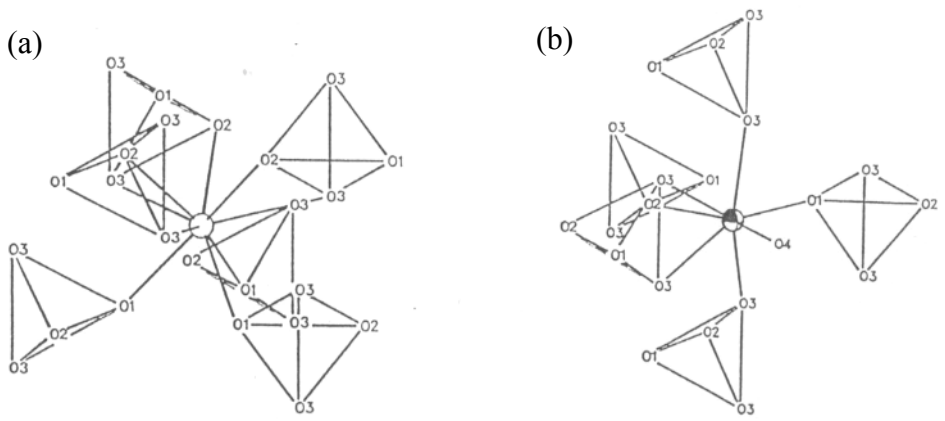


Figure 1. Sites d'incorporation des atomes de calcium et de néodyme dans la structure apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$. (a) site 4f de coordinence 9 et (b) site 6h de coordinence 7 [1].

Le détail de la structure apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (distances Si-O, Ca/Nd-O et angles O-Si-O) est donné dans la figure suivante (Figure 2).

		Number[b]	$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$	$Ca_{2.2}Nd_{7.8}(SiO_4)_6O_{1.9}$
		Distances involving silicon		
Si	O1	1	1.609(3)	1.606(2)
Si	O2	1	1.602(4)	1.616(3)
Si	O3	2	1.628(2)	1.620(2)
		Angles around silicon		
O1 Si	O2	1	114.7(2)	114.1(2)
O1 Si	O3	2	111.0(1)	111.6(1)
O2 Si	O3	2	107.7(1)	107.1(1)
O3 Si	O3	1	104.2(2)	104.8(2)
		Distances involving Ca1/Nd1		
Ca1/Nd1	O1	3	2.412(2)	2.413(2)
Ca1/Nd1	O2	3	2.468(2)	2.464(2)
Ca1/Nd1	O3	3	2.832(2)	2.824(2)
		Distances involving Ca2/Nd2		
Ca2/Nd2	O1	1	2.710(3)	2.702(2)
Ca2/Nd2	O2	1	2.459(3)	2.449(2)
Ca2/Nd2	O3	2	2.535(2)	2.538(2)
Ca2/Nd2	O3	2	2.388(2)	2.383(1)
Ca2/Nd2	O4	1	2.264(1)	2.282(1)

Figure 2. Distances Si-O, Ca/Nd-O et angles O-Si-O de la phase cristalline apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ [1].

En fonction de la température d'élaboration de la phase cristalline $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, il existe une répartition plus ou moins ordonnée des ions calcium au sein des sites 4f et 6h[1]. Ainsi, pour une température d'élaboration de 1250°C, il apparaît que 89 % des atomes de calcium sont localisés au sein du site 4f (coordinence 9). Ceci représente un agencement fortement ordonné de la structure sachant que pour une distribution aléatoire, seulement 40 % des atomes de calcium occuperaient ce site. En revanche, en augmentant la température d'élaboration, une distribution plus aléatoire est attendue entre les deux sites 4f et 6h. Pour une $T_{élaboration}$ de 1600°C, la distribution du calcium serait totalement aléatoire[1].

III. LES APATITES NATURELLES

Les apatites naturelles contiennent généralement une grande quantité d'éléments à l'état de traces car elles possèdent une structure cristallographique stable capable d'incorporer de nombreux atomes étrangers représentant environ un tiers de la classification périodique des éléments[2].

Il existe d'une part des minéraux cristallisés de structure apatitique, de la famille des britholites, dans le môle In Ouzzal dans le Hoggar (sud de l'Algérie)[3], de composition chimique : $Ca_{10-x}(RE,U,Th)_x(SiO_4)_x(PO_4)_{6-x}(F,Cl)_2$. Ces minéraux ont reçu des doses d'irradiation comprises entre

$1{,}1\times10^{19}$ et 3×10^{19} événements α/g à cause de la présence d'uranium et de thorium dans leur réseau cristallin, soit pour certains une dose 2 à 3 fois supérieure à celle nécessaire pour leur amorphisation, sans pour autant être métamictes (métamictisation : détérioration du réseau cristallin d'un minéral par auto-irradiation, due essentiellement à la présence d'émetteurs alpha[4]). Il apparaît que seuls les minéraux apatitiques à forte teneur en silicate sont métamictes, car leur recristallisation est plus difficile (Figure 3).

D'autre part, il est apparu que des cristaux d'apatites phosphocalciques fluorées $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ formés pendant l'activité nucléaire du site d'Oklo ont incorporé une multitude d'éléments tels que l'uranium, le plutonium et des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf…)[5]. Ces apatites ont résisté à des fortes doses d'irradiation neutronique, de radiations β et γ. Toutefois, les doses d'irradiation alpha ou le nombre cumulé d'événements alpha dans ces minéraux est au maximum égal à 8×10^{18} événements α/g, ce qui ne représente guère plus d'une fois la dose nécessaire à l'amorphisation du matériau[5]. Cette dose ne permet donc pas de conclure sur la résistance à long terme à l'auto-irradiation alpha de ces minéraux à la différence des britholites du môle d'In Ouzzal.

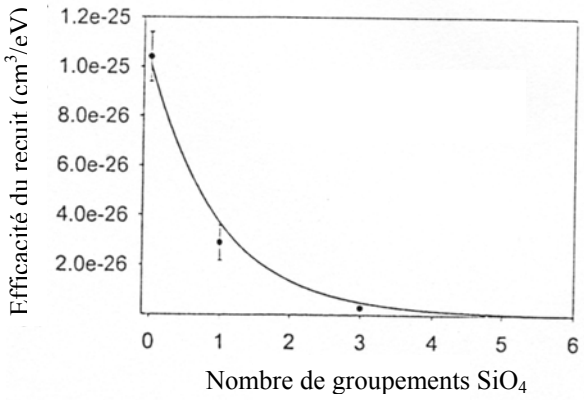


Figure 3. Effet du taux de substitution des groupements phosphates par des groupements silicates dans la structure britholite sur l'efficacité du recuit des défauts par les particules α [6]. Plus cette efficacité est faible, plus la tendance de l'apatite à s'amorphiser est grande.

D'après la Figure 3, il apparaît que la phase apatite silicatée $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (x = 6) a beaucoup de difficultés à se remettre des dégâts imposés lors de rayonnements α (recuit α). Ceci est particulièrement gênant dans le cadre du confinement de déchets nucléaires, car les cristaux formés lors du refroidissement des colis de verres sont de taille importante (nucléation hétérogène) et le gonflement macroscopique engendré par auto-irradiation (α + noyaux de recul) à saturation, de $(\Delta V/V)_{saturation}$ = 9,4 % (pour une apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dopée au curium 244[7,8,9]), est alors important. C'est la raison pour laquelle, lorsqu'on envisage ce type de matrice pour confiner les actinides mineurs (radionucléides α), on envisage plutôt des britholites du type $Ca_9An(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ avec un seul groupe SiO_4 par unité formulaire (dans ce cas, on espère que lors du stockage, les déchets créés par les noyaux de recul seront recuits par les rayonnements α).

IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. A. Fahey, W. J. Weber, F. J. Rotella, *J. Sol. Stat. Chem.* **60** (1985) 145.

[2] S. Soulet, Thèse de doctorat, Etude des effets d'auto-irradiation dans les matériaux à structure apatitique, Université Paris XI, Orsay (2000).
[3] J. Carpéna, J.R. Kienast, K Ouzegane, et C. Jehanno, *Geol Soc Amer Bull* **100** (1998) 1237.
[4] R.C. Ewing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91** (1994) 22.
[5] V.Sere, Thèse de doctorat, Geochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Université Paris VII (1995).
[6] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, O. Kaitasov, M-O. Ruault, J-C. Krupa, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Rev. B* **184** (2001) 383.
[7] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de La Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M.A. Nastasi, E.H.K Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.* **13** (6) (1998) 1434.
[8] W.J. Weber, R.C. Ewing, A. Meldrum, *J. Nucl. Mater.* **250** (1997) 147.
[9] W. J. Weber, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (7) (1993) 1729.

ANNEXE 4

PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES TERRES RARES

ANNEXE 4
PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES TERRES RARES

La configuration électronique des ions terres rares est $[Xe]4f^N$ où N varie de 0 à 14 du lanthane (La) au lutécium (Lu) pour les ions trivalents. Les électrons 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides.

Les spectres optiques des ions des terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f ; elles sont dites intraconfigurationnelles. Les orbitales 4f qui sont relativement profondes (proches du noyau) se comportent comme des orbitales de cœur : les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p externes (Figure 1).

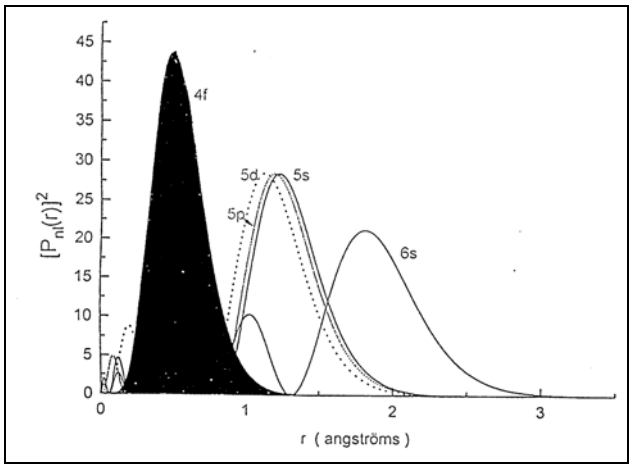


Figure 1. Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.

Par conséquent les électrons 4f participent peu à la liaison chimique et sont relativement peu sensibles au champ cristallin à la différence des orbitales d des métaux de transition ; le champ cristallin peut être considéré comme la résultante des champs électrostatiques créés par les ions proches voisins. Les orbitales 4f ayant un caractère non liant, les transitions entre niveaux 4f sont caractérisées par des raies fines en émission et en absorption optique, et la position de ces raies varie relativement peu d'une matrice à l'autre si bien que l'on peut attribuer ces signaux sans ambiguïté.

Dans certains cas (Eu^{2+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}), des transitions interconfigurationnelles 4f-5d sont observées. Les orbitales 5d étant très sensibles au champ cristallin, les bandes d'absorption et d'émission seront beaucoup plus larges et leur intensité considérablement plus élevée (de l'ordre de 100 fois plus intenses) car les orbitales 4f et 5d sont de parités opposées (voir règles de sélection énoncées plus bas).

Les niveaux d'énergie des ions lanthanides sont dégénérés en 14!/(14-N)!N! micro-états. Cette dégénérescence est partiellement levée sous l'effet de diverses interactions :

- L'interaction la plus forte est la répulsion coulombienne entre les électrons (interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^4 cm^{-1}) qui conduit à ce que l'on appelle les termes de l'ion libre, notés ^{2S+1}L et dégénérés chacun (2S+1)(2L+1) fois.
- Le couplage spin-orbite (interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^3 cm^{-1}) qui éclate les termes de l'ion libre en états (ou multiplets) notés $^{2S+1}L_J$.

- Le champ cristallin (interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^2 cm^{-1}) qui peut, selon sa symétrie (liée à la symétrie du site du lanthanide), partiellement lever la dégénérescence de chaque état : si J est entier, il y aura au maximum (2J+1) niveaux, et si J est demi-entier, il y aura (J+1/2) doublets de Kramers. On utilise souvent le terme générique de niveaux Stark pour désigner ces différents niveaux.

La Figure 2 donne l'ordre et l'énergie des niveaux électroniques $^{2S+1}L_J$ des ions lanthanides trivalents dans les matrices chlorures[1]. La position des niveaux est sensiblement la même dans les matrices oxydes.

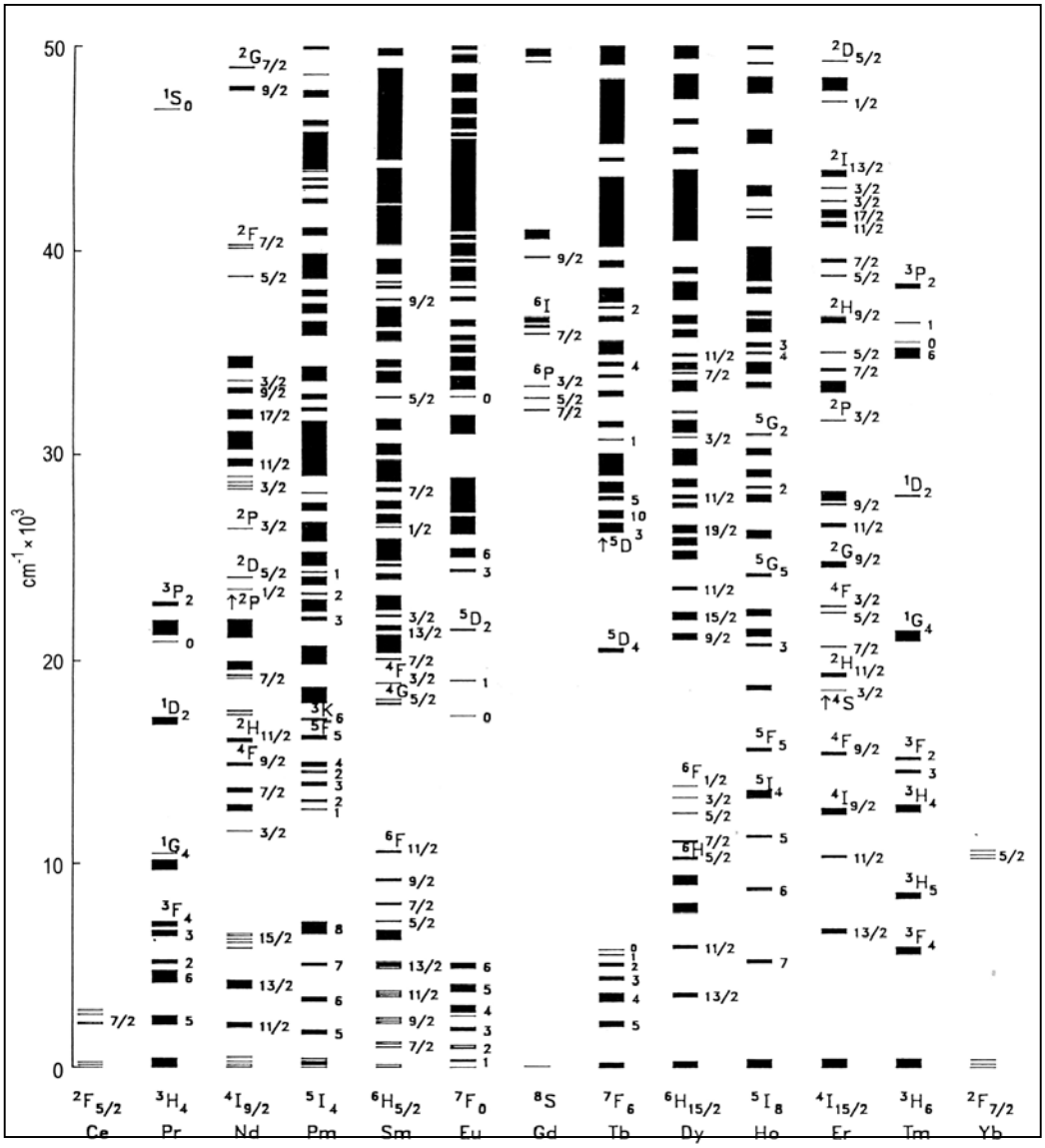


Figure 2. Niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$ des ions lanthanides trivalents dans les chlorures[1].

Rappel : Pour un ion à plusieurs électrons, $\vec{L}=\sum\vec{l_i}$ définit le moment orbital total et $\vec{S}=\sum\vec{s_i}$ le moment de spin total où l_i est le nombre quantique orbital et s_i le nombre quantique de spin de l'électron i. Dans le cas des lanthanides, ces deux moments cinétiques se couplent (couplage spin-orbite) pour donner un nouveau moment cinétique total $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont désignés par la valeur de leur moment orbital L (aux valeurs L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6…, correspondent respectivement les états S, P, D, F, G, H, I…) et par leur multiplicité de spin 2S+1.

Dans le cas particulier de l'ion néodyme Nd^{3+} ($4f^3$), il y a 41 états $^{2S+1}L_J$ qui sous l'effet de la répulsion coulombienne et du couplage spin-orbite éclatent sur un domaine d'énergie d'environ 50000 cm^{-1}. L'effet de l'éclatement de la configuration $4f^3$ sous l'action des différents termes du Hamiltonien (répulsion coulombienne, couplage spin-orbite et champ cristallin) est représenté dans la Figure 3.

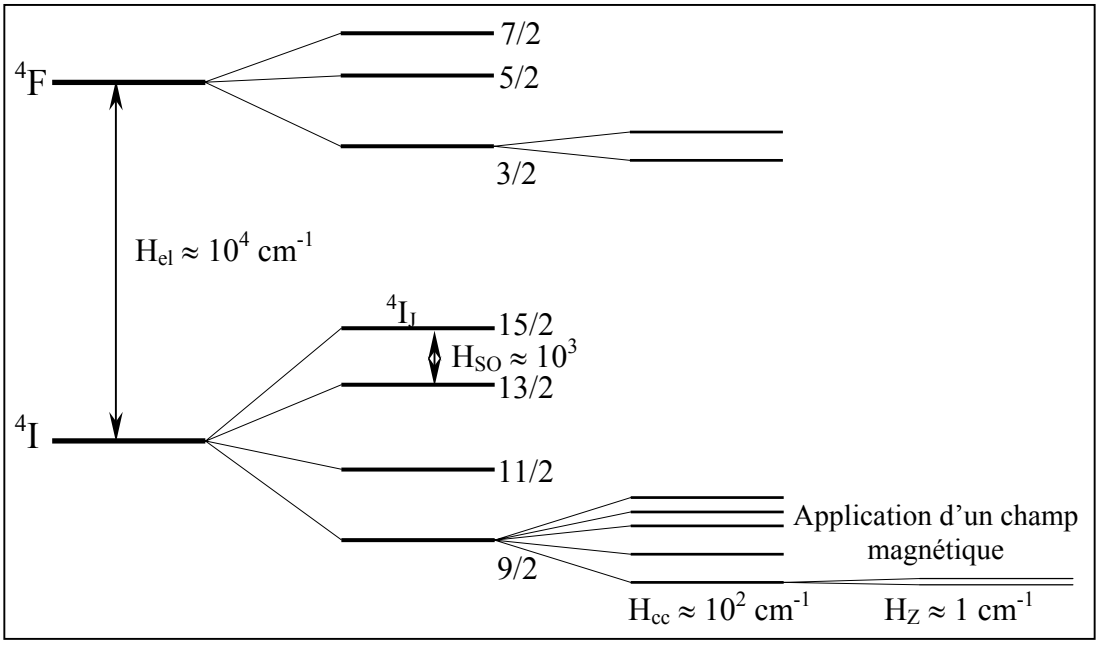


Figure 3. Eclatement de la configuration $4f^3$ de l'ion Nd^{3+} (pour les niveaux de plus faibles énergies) sous l'effet des différents termes du Hamiltonien. H_{el} : répulsion coulombienne ; H_{SO} : couplage spin-orbite ; H_{cc} : champ cristallin ; H_Z : effet Zeeman en présence d'un champ magnétique.

L'absorption (et l'émission) optique permet de caractériser l'énergie (ou la longueur d'onde) à laquelle s'effectuent les transitions électroniques entre les différents niveaux Stark. Or l'intensité des transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques (transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques) est régie par certaines règles de sélection.

Pour les ions lanthanides, les transitions dipolaires électriques sont a priori interdites puisqu'il s'agit de transitions intraconfigurationnelles, c'est-à-dire entre niveaux de même parité l. En effet la loi de Laporte impose aux transitions dipolaires électriques de se produire entre niveaux de parités opposées ($\Delta l = \pm 1$). Ces transitions sont néanmoins en général beaucoup plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques (décrites un peu plus bas). En fait, si les transitions dipolaires électriques existent la plupart du temps, c'est que l'interdiction $\Delta l = 0$ est levée par une interaction de configuration qui mélange les niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus des configurations excitées de parité opposée (configuration 5d par exemple). Cela se produit systématiquement lorsque l'environnement de l'ion lanthanide ne possède pas de centre de symétrie, le mélange se faisant d'autant mieux que la symétrie du site d'accueil est plus basse. On parle alors de transitions dipolaires électriques forcées et les relations suivantes doivent a priori être vérifiées :

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta L| < 2l \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| < 2l$$

D'autres transitions, dites dipolaires magnétiques, peuvent également se produire. Elles sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité :

$$\Delta l = 0 \quad \Delta L = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (la transition } 0 \leftrightarrow 0 \text{ est interdite)}$$

Remarque : Dans le cas du néodyme, les transitions à partir du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ sont essentiellement de type dipolaire électrique : les transitions dipolaires magnétiques sont 100 à 1000 fois moins intenses, sauf vers le niveau $^4I_{11/2}$ où les deux types de transitions sont de poids comparable ($\Delta J = 1$)[2].

[1] G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience New York (1968)
[2] A. A. Kaminskii, Laser Crystals (Their Physics and Properties), 2nd edition, Springer Verlag, p 361 (1981)

ANNEXE 5

DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

ANNEXE 5
DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

I. ÉLABORATION DES VERRES

Les matières premières utilisées pour l'élaboration des verres sont :

- SiO_2 : Prolabo (Pureté ≥ 99%)
- H_3BO_3 : Prolabo Rectapur (Pureté ≥ 99%)
- Al_2O_3 : Baikowski Baikalox GE6 AS2 (Pureté ≥ 99,99 %)
- $CaCO_3$: Prolabo Normapur AR (Pureté ≥ 99,5 %)
- ZrO_2 : Fischer (Pureté ≥ 99,4 %, HfO_2 ≤ 150 ppm)
- Na_2CO_3 : Prolabo Normapur (Pureté ≥ 99,8 %)
- Nd_2O_3 : Prolabo (Pureté ≥ 99,99 %)
- La_2O_3 : Prolabo (Pureté ≥ 99,99 %)
- Ce_2O_3 : Prolabo (Pureté ≥ 99,99 %)
- Pr_6O_{11} : Prolabo (Pureté ≥ 99,99 %)

Un procédé classique de fusion et de trempe a été adopté pour la préparation des verres (Figure 1 (a)), comprenant les étapes suivantes :

- Séchage des poudres pendant une nuit à 400°C pour SiO_2, Al_2O_3, $CaCO_3$, ZrO_2, Na_2CO_3, et à 1000°C pour les oxydes de terres rares. Pas de séchage pour l'acide orthoborique.
- Préparation d'un mélange de 50 g de ces poudres dans les proportions voulues.
- Mélange des poudres dans un mortier en porcelaine puis dans un agitateur mécanique pendant 10 minutes.
- Compactage du mélange par pastillage.
- Montée en température à la vitesse de 100°C/h jusqu'à la température d'affinage du verre à 1300°C pendant 3 h dans un creuset en platine sous air (four électrique à baguettes en $MoSi_2$). Puis montée 360°C/h jusqu'à 1400°C pour la coulée (verre moins visqueux).
- Coulée du verre dans de l'eau dé-ionisée à température ambiante. En raison du choc thermique important, le verre se brise en de multiples petits morceaux : on obtient ce que l'on appelle une fritte de verre qui est ensuite broyée dans un mortier en agate. Cette opération a pour but de pallier les phénomènes de ségrégation qui peuvent se produire lors de la première fusion en "homogénéisant" le verre avant de procéder à une seconde fusion. En effet, notre four ne nous permet pas de procéder à une agitation mécanique (guinandage) du bain en fusion.
- Seconde fusion du verre de 2 h à 1300°C dans un creuset en platine.
- Coulée du verre sur plaque métallique dans un moule en acier permettant d'obtenir plusieurs petits cylindres d'environ 1,4 cm de diamètre et 1 à 2 cm de hauteur (Figure 1 (b)).

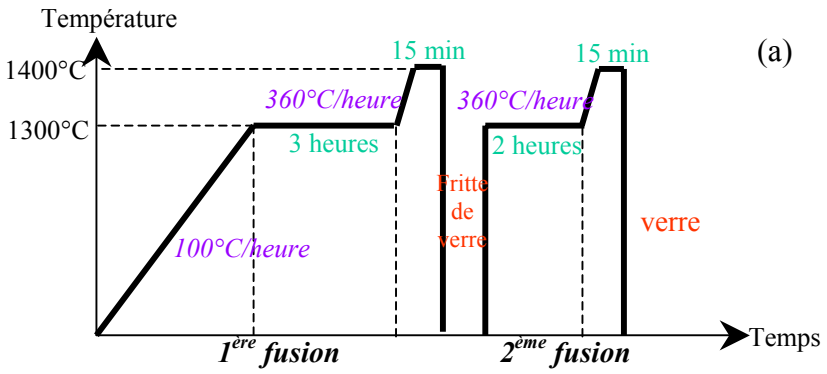


Figure 1. (a) Méthode d'élaboration des verres, (b) Photo de cylindres de verres au néodyme.

II. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD)

Les verres analysés par ATD ont au préalable été broyés et tamisés dans la tranche granulométrique 80 – 125 µm, de manière à obtenir des poudres possédant un rapport surface / volume relativement constant.

L'acquisition des thermogrammes a été réalisée en utilisant un appareil Netzsch STA409 dans les conditions suivantes :

- Atmosphère : air.
- Creusets ATD en alumine.
- Echantillonnage d'environ 200 mg de verre.
- Matériau de référence : α-Al_2O_3 calcinée.
- Vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 1450°C.

III. TRAITEMENTS THERMIQUES

Deux types de traitements en température ont été réalisés :

- Descente en température à une vitesse de 6°C/min ou 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C) : Cet essai est réalisé en introduisant un échantillon de verre dans une barquette en platine – or (95 % Pt et 5 % Au) dans un four froid, chauffée à une vitesse de 6°C/min (vitesse rapide) jusqu'à 1350°C, température à laquelle le verre est à l'état liquide. Après 30 min à cette température, le four est refroidi lentement (à la vitesse de 6 ou 1°C/min)

- Traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g + 20°C) suivi d'une étape de croissance de 30h à 870°C. La durée de l'étape de croissance a été fixée à 30h pour l'ensemble des verres traités thermiquement, car cette durée représente un bon compromis en terme de cristallisation entre tous les verres étudiés et permet de pouvoir comparer les tendances à la cristallisation des verres au sein de chaque série. De même, la température de croissance a été choisie en fonction d'un grand nombre de thermogrammes ATD de verres pour concorder avec une température à laquelle la vitesse de cristallisation est importante (proche des éventuels pics exothermiques de cristallisation des thermogrammes d'ATD). Les échantillons de verres, placés dans une barquette en platine – or (95 % Pt et 5 % Au), sont placés dans un four préchauffé à la température de nucléation pendant deux heures, puis trempés et replacés aussitôt dans une deuxième four préchauffé à la température de croissance pendant trente heures, puis trempés.

IV. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Siemens D 5000 pourvu d'une anticathode au cobalt de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$ = 1,78897 Å et $\lambda_{K\alpha 2}$ = 1,79285 Å (rapport d'intensité 1 : 0,5104). La haute résolution de cet appareillage permet de minimiser la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction. Pour l'acquisition d'un diffractogramme rapide (2 h), les verres sont grossièrement broyés.

Pour déterminer des paramètres de maille, les diffractogrammes sont enregistrés pendant la nuit, sur une poudre de verre de granulométrie inférieure à 20 µm. Ils sont ensuite traités à l'aide du programme de simulation Profile Fitting afin de déterminer précisément la position des raies de diffraction, puis les paramètres de maille sont affinés par une méthode des moindres carrés, grâce au logiciel U–FIT[1].

V. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET ANALYSE EN DISPERSION D'ÉNERGIE DES RAYONS X (MEB / EDX)

A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) que nous avons utilisé est un appareil HITACHI S2500 muni d'un filament de tungstène. Les observations ont été réalisées sur des échantillons mis en résine et polis jusqu'à une finesse de grain de 1 µm (pâte diamantée). Le microscope permet d'acquérir des images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés : les clichés obtenus en électrons secondaires sont plus sensibles à la topologie de surface de l'échantillon alors que les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques : plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé. L'ensemble des observations a été fait en fixant la tension d'accélération à 15 kV.

B. Analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La composition qualitative des échantillons a été déterminée par l'analyse des rayons-X (EDX) émis sous l'impact du bombardement électronique du MEB. Ces rayons X correspondent à des photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons ; leur énergie est donc spécifique de l'élément émetteur, et leur intensité est reliée à la quantité d'éléments présents dans la poire d'analyse (zone émettant les rayons X) et à la composition du matériau analysé. Le MEB que nous avons utilisé est équipé d'un détecteur de rayons X au germanium. Le système de quantification associé est de marque PGT-IMIX.

VI. MICROSONDE

La composition exacte des cristaux d'apatite et du verre résiduel présents au sein d'un verre traité thermiquement par nucléation - croissance ou par descente lente en température a été déterminée par microsonde au laboratoire du BRGM (Orléans), sur un appareil de type CAMECA SX50 (15kV, 15nA). Les composés standards utilisés sont :

- Si : $NaAlSi_3O_8$,
- Na : $NaAlSi_3O_8$,
- Al : Al_2O_3,
- Ca :$Ca_2Fe_2Si_3O_{12}$,

- Zr :$ZrSiO_4$,
- La : $LaPO_4$,
- Nd : $NdPO_4$,
- Ce : $CePO_4$,
- Pr : $PrPO_4$,

Chaque élément, hormis le bore (trop léger pour être dosé, dont la concentration est obtenue par différence avec la somme des autres éléments dosés), est estimé être dosé en quantités significatives si l'intensité de son pic I(pic) répond à l'inéquation suivante : $(I(pic) - I(fond)) \geq 3\ (I(fond))^{1/2}$, avec I(fond), l'intensité du bruit de fond.

Les cristaux ont été sondés sous l'impact d'un faisceau électronique ponctuel (pointés de 3 μm^2 de diamètre) et le verre résiduel (loin des cristaux) sondé sur une zone plus large, de 50 μm^2. En effet, il apparaît que le fait d'analyser le verre sur une zone de 3 μm^2 provoque la migration des ions Na^+ (mobiles) sous l'influence du champ électrostatique produit par le faisceau d'électrons (ce phénomène est souvent rencontré avec les alcalins). Ainsi, le sodium n'est pas facilement dosable au sein des cristaux car sa concentration estimée est nettement moins forte que sa valeur réelle. Cependant, en défocalisant le faisceau sur une zone plus importante (balayage sur une zone de 50 μm^2 dans notre cas) ou en diminuant son intensité, le problème est évité).

Dans un même échantillon et pour chaque type de cristaux, cinq à huit pointés ont été réalisés.

VII. MESURES DE VISCOSITÉ

Les mesures de viscosité des verres à haute température (entre 1050 et 1400 °C) ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre rotatif cylindrique METTLER TOLEDO RM265, équipé d'un système de mesure à cylindres coaxiaux dit système SEARLE (Figure 2).

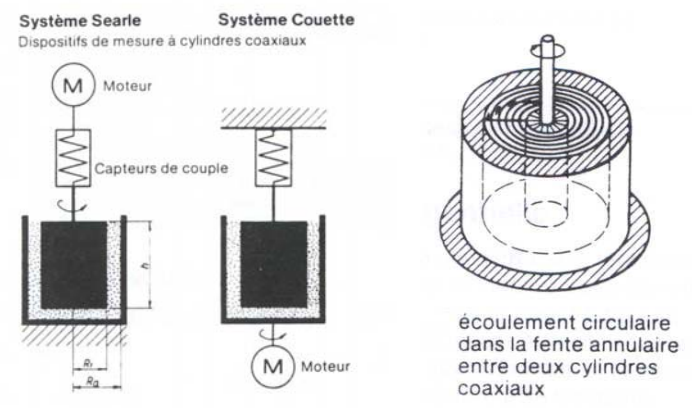


Figure 2. Schéma du viscosimètre.

La loi fondamentale de la viscosimétrie, établie par Newton, décrit l'écoulement laminaire d'un liquide idéal. Elle permet de relier, *dans le cas d'un liquide idéal*, la contrainte tangentielle τ au gradient de la vitesse d'écoulement ε, selon la loi suivante :

$$\tau = \eta \cdot \varepsilon$$

τ : contrainte de cisaillement ($N.m^{-2}$ ou Pa)

ε : gradient de vitesse d'écoulement ou vitesse de cisaillement (s^{-1})

η : viscosité dynamique (Pa.s ou poise, avec 1 poise = 0,1 Pa.s = 1 dPa.s)

La variation de la viscosité des verres avec la température est assez bien décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann :

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T0} \qquad \text{(équation V.F.T.)}$$

Les trois paramètres A, B et T_0, dits paramètres V.F.T., déterminés expérimentalement à partir de 3 valeurs de $\eta(T)$, permettent de connaître la variation de η sur tout le domaine de températures considéré.

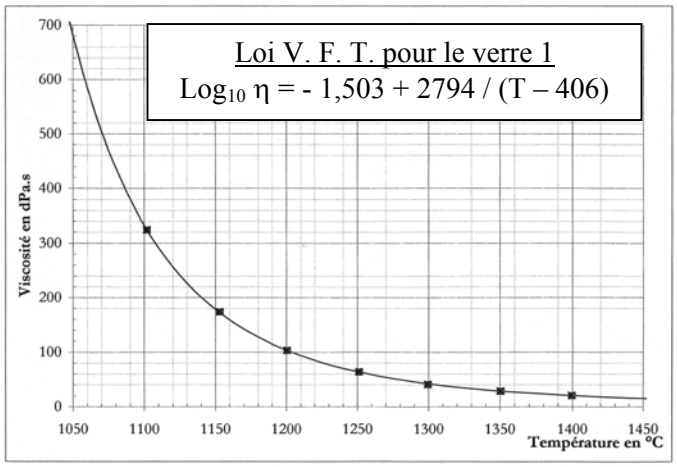


Figure 3. Courbe de viscosité en dPa.s (Poises) du verre 1 en fonction de la température. Les points carrés représentent les données expérimentales et la courbe a été calculée à partir de la loi V.F.T.

VIII. TESTS DE LIXIVIATION

De manière générale, après une étape initiale marquée par l'interdiffusion (relâchement préférentiel des alcalins et échange avec les ions H^+ de la solution qui s'accompagne d'une augmentation du pH de la solution), la dissolution d'un verre devient congruente pour les éléments majeurs (Si, B, Al...) et est alors dominée par la réaction d'hydrolyse du réseau silicaté. C'est la phase durant laquelle le verre se dissout à sa vitesse initiale V_0. Cette phase est caractéristique de la stabilité intrinsèque de la matrice. Par la suite, la vitesse d'altération du verre diminue régulièrement pour atteindre des vitesses d'altération de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à V_0. Cette chute de vitesse est caractéristique de la formation d'une pellicule d'altération et notamment d'un gel protecteur en périphérie du verre. Ce gel, issu de la recondensation d'une partie du silicium hydrolysé, constitue une barrière de diffusion et limite la vitesse de relâchement des autres espèces en solution. Lorsque les conditions de "saturation" sont atteintes (conditions quasi-stationnaires), la vitesse d'altération mesurée est appelée vitesse résiduelle V_r. Notons qu'à pH assez élevé (pH > 10 – 11), des cristaux de silicates d'aluminium ont tendance à se former à la surface de la pellicule d'altération, provoquant un déplacement de l'équilibre (conditions non stationnaires) et de ce fait, une reprise de l'altération.

Deux types de tests de lixiviation ont été réalisés sur les verres pour évaluer leur comportement à long terme :

1. Un test en condition dynamique, réalisé sur un échantillon massif dans un appareil soxhlet, pour évaluer la vitesse initiale de lixiviation V_0 (g/m^2/j) du verre.

Le soxhlet est un appareil qui permet de lixivier par de l'eau pure constamment renouvelée, une pastille de verre à la température de 100°C. De la vapeur d'eau est produite dans un bouilleur, l'eau se condense dans la colonne réfrigérante, est réchauffée au contact de la vapeur dans le serpentin et s'écoule dans la nacelle qui fait office de cellule de lixiviation. Il y a un renouvellement continu de la solution contenue dans la nacelle. Le trop plein d'eau s'écoule par débordement dans le bouilleur où les éléments relâchés par le verre sont concentrés.

La durée du test est de 14 jours mais peut varier suivant la résistance à l'altération aqueuse du verre.

Périodiquement des prélèvements de lixiviat dans le bouilleur sont effectués et analysés par ICP afin de déterminer la quantité relâchée des principaux éléments constitutifs du verre.

La lixiviation du type soxhlet offre les avantages suivants :

- L'ébullition de l'eau permet un contrôle permanent de la température et une attaque suffisante du verre afin d'obtenir des concentrations analysables dans un temps relativement court,
- Le débit d'eau est suffisant pour obtenir des conditions loin de la saturation dans la nacelle.

A l'aide des résultats obtenus, il est possible de calculer la perte de masse normalisée du verre à partir de l'élément i, PMN(i). C'est la quantité de verre qui doit être altérée pour donner la concentration en l'élément i effectivement mesurée en solution :

$$PMN\ (i)=\frac{CixVxRi}{(\%i)verrexS}$$

Cette valeur permet de juger de la durabilité du matériau (pourvu que l'élément i soit un élément traceur) et du pouvoir de rétention du matériau vis à vis d'éléments moins mobiles, en comparant les différents PMN(i).

Avec : Ri : facteur de conversion de l'élément i sous la forme oxyde dans le verre
Ci : concentration de l'élément i dans le bouilleur
V : volume du bouilleur
%i : pourcentage élémentaire en poids de l'élément i dans le verre
S : surface géométrique initiale de l'échantillon.

Ainsi par exemple, pour 4 éléments distincts de l'échantillon : si A et B éléments très mobiles, solubles et non retenus dans la pellicule d'altération, C élément peu mobile, partiellement retenu et D élément non mobile, on aura :

$$PMN(A)=PMN(B)>PMN(C)>PMN(D)\simeq 0\ (g.m^{-2})$$

et PMN(A) ou PMN(B) quantifieront bien la quantité totale de verre altéré ; ils sont appelés traceurs de l'altération.

Pour s'assurer que PMN(A) et PMN(B) sont des valeurs reflétant bien la dissolution initiale de l'échantillon, il convient de vérifier que les éléments A ou B ne sont pas incorporés dans une éventuelle pellicule d'altération développée à la surface de l'échantillon ou dans des précipités qui n'auraient pas été dissous lors de l'acidification de la solution.

Pour un élément i traceur de l'altération, et dans l'intervalle de temps où les concentrations en cet élément évoluent de façon linéaire, on peut calculer la vitesse initiale d'altération du matériau en eau pure par rapport à l'élément i : Vo(i).

$$Vo(i) = dPMN(i)/dt$$

Cette vitesse est calculée à partir d'une régression linéaire sur les pertes de masse normalisées élémentaires et est exprimée en $g/m^2/j$.

La vitesse d'altération calculée à partir de la perte de masse de la pastille en $g.m^{-2}.j^{-1}$ est [V(Δm)]

$$V(\Delta m) = \frac{mi - mf}{Sxt}$$

Elle nous donne une vitesse moyenne d'altération de l'échantillon rapportée à sa surface géométrique initiale et qualifie la quantité dissoute du matériau, mais, dans la mesure où il peut se développer à la surface de l'échantillon une pellicule d'altération, constituée par des éléments qui reprécipitent ou par des éléments qui ne sont pas mobilisés par l'altération (réseau résiduel), elle ne donne pas la masse totale de verre altéré.

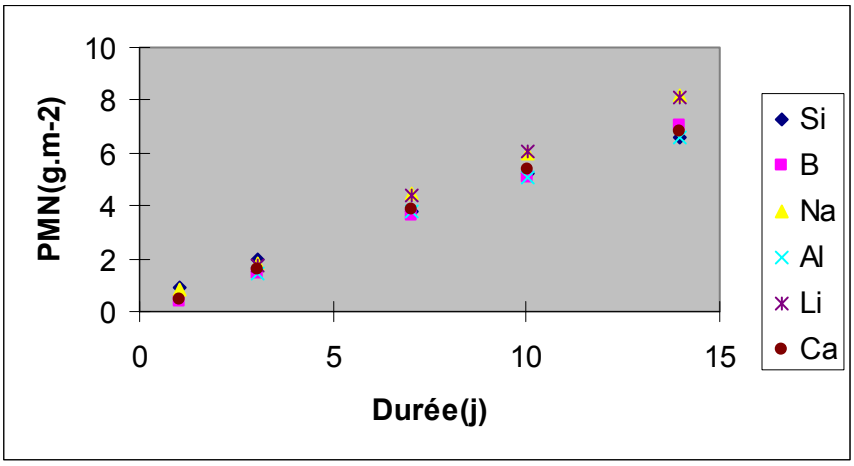


Figure 4. Pertes de masse normalisées de différents constituants du verre A (complet). Test réalisé en conditions dynamiques en soxhlet sur une durée de 14 jours permettant d'accéder à la vitesse initiale d'altération V_0.

2. Un test en condition statique dans un conteneur savillex pour déterminer la vitesse résiduelle d'altération V_r ($g/m^2/j$).

Cet objectif nécessite de prendre des rapports *Surface de verre sur Volume de solution* (S/V) élevés conduisant à l'utilisation de poudres afin qu'un fort degré d'avancement de la réaction soit rapidement atteint.

L'expérience consiste à suivre l'évolution des paramètres suivants :

- pH d'équilibre,
- Concentrations stationnaires (éléments concernés et valeurs atteintes),
- Pourcentage de verre altéré à 56 jours,
- Vitesse d'altération du verre en condition de saturation.

Deux grammes de poudres de verre lavées de granulométrie 63-125 µm (rapport S/V 80 cm^{-1}) sont placés dans un récipient en téflon avec 5 ml d'eau ultra-pure. Il est rempli autant de récipients que d'échéances de test envisagées. Les récipients sont placés dans une étuve stabilisée à 90°C. Les échéances de temps sont comprises entre 7 et 56 jours. A chaque échéance de temps un récipient est retiré de l'étuve,

le pH est mesuré à la température de 90°C dans le récipient, la solution est ensuite centrifugée dans une cellule d'ultrafiltration de seuil de coupure 10 000 Dalton afin d'éliminer les particules en suspension dans la solution (gel d'altération). Les solutions après acidification sont analysées par ICP.

En conditions statiques, la vitesse d'altération est calculée par différence entre les pertes de masses normalisées du traceur bore (g/m^2) entre la fin et le début du test par unité de temps.

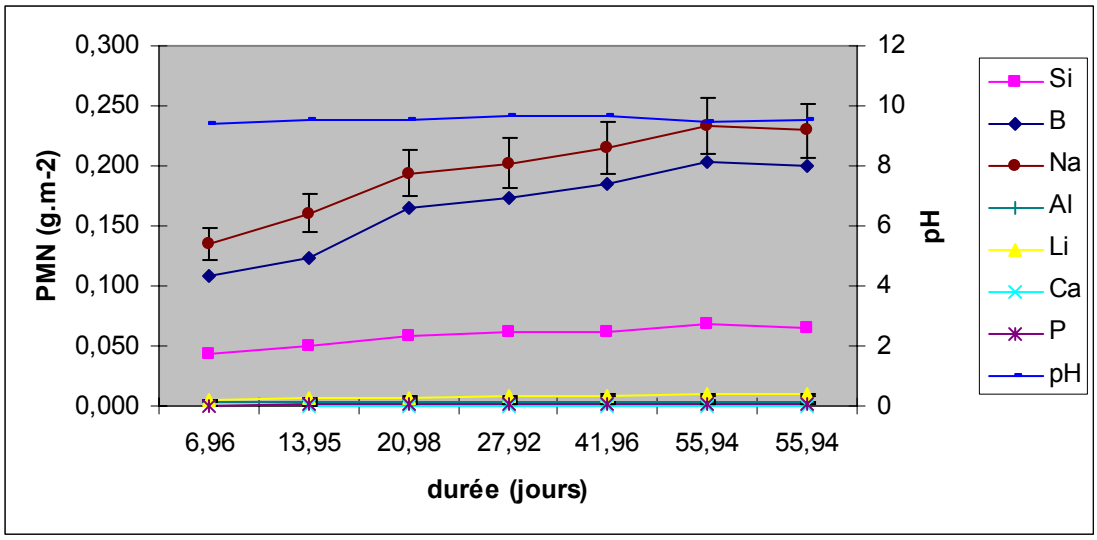


Figure 5. Pertes de masse normalisées de différents constituants du verre A (verre complet). Test réalisé en savillex, en conditions statiques sur une durée de 56 jours, permettant d'accéder à la vitesse résiduelle de lixiviation V_r.

IX. SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre microRaman Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD et d'un laser argon Coherent 70 Ar^+ avec une longueur d'onde excitatrice de 514,532 nm. La puissance du faisceau peut varier entre 0,5 et 2 W.

Les spectres obtenus ont été traités à l'aide de la méthode donnée par Mysen et al.[2] :

- Application de la formule de Long à tous les spectres bruts, permettant de les corriger de la longueur d'onde excitatrice et éventuellement de la température (pas notre cas) :

  $$I = Iobs * R \text{ avec } R = \upsilon_0^3 [1-\exp(-hc\upsilon/kT)] \upsilon / (\upsilon_0 - \upsilon)^4.$$

  Avec h, la constante de Planck ($h = 1{,}05458.10^{-34}$ Js), k, la constante de Boltzmann ($k = 1{,}38066.10^{-23}$ JK^{-1}), c, la vitesse de la lumière ($c = 2{,}9979.10^{10}$ ms^{-1}), T, la température absolue en Kelvin, υ_0, la fréquence du laser incident et υ la fréquence mesurée en cm^{-1}.

- Correction de la ligne de base (effectuée à l'aide du programme Kaleidagraph)

- Normalisation à 100 de l'intensité de la bande principale des spectres d'une même série de verres. Dans le cas des verres silicatés, la bande la plus intense est souvent celle se trouvant dans la région [800 – 1250] cm^{-1}.

- Déconvolution de la zone [800 – 1250] cm^{-1} (réalisée à l'aide du programme Origin 5.0). Cette étape est la plus subjective. En effet, pour savoir le nombre de gaussiennes avec lequel déconvoluer l'enveloppe [800 – 1250] cm^{-1}, il est nécessaire de tracer la courbe de χ^2, le résidu du fit en fonction du nombre de bandes imposées pour l'affinement (Figure 6). En théorie, le bon nombre de bandes à prendre en compte pour l'affinement est l'un des premiers pour lequel la

valeur du résidu est la plus faible. En pratique, il est difficile de trancher de manière directe, par exemple entre 2, 3 ou 4 bandes pour le verre Nd16 (Figure 6). Par ailleurs, lors de la déconvolution sur Origin, aucun paramètre n'a été fixé (position, aire ou largeur à mi-hauteur) à part le nombre de bandes.

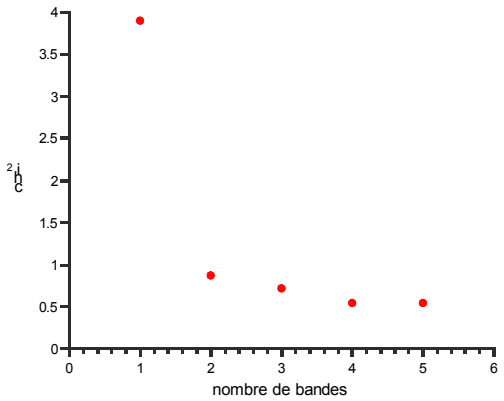


Figure 6. Evolution du résidu du fit χ^2 en fonction du nombre de bandes imposées pour l'affinement du verre de référence Nd16.

X. RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B

Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 (7,0 T) opérant à une fréquence de 59,63 MHz pour le noyau ^{29}Si, d'un spectromètre Bruker Avance 400 (9,4 T) à une fréquence de 128,28 MHz muni d'une sonde Doty sans bore pour le noyau ^{11}B et à l'aide d'un spectromètre Bruker DRX600 (14,1 T) à une fréquence de 156,38 MHz et équipé d'une sonde haute vitesse pour le noyau ^{27}Al.

Les spectres RMN ^{11}B et ^{29}Si ont été enregistrés à l'aide d'une séquence de simple impulsion avec une excitation de 1 µs ($t_{90°}(BF_3OEt_2)$ = 8 µs) pour ^{11}B et 1,5 µs (correspondant à un angle d'environ 25°) pour ^{29}Si, une vitesse de rotation de 10 kHz pour ^{11}B, 4 kHz pour ^{29}Si et un délai entre chaque pulse de 2s pour ^{11}B et 60 s pour ^{29}Si respectivement. Les spectres RMN ^{27}Al ont été enregistrés avec une vitesse de rotation de 25 kHz et de faibles angles de pulse ($< \pi/12$) ont été appliqués de manière à engendrer un régime d'excitation linéaire du système de spins[3].

Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport au TMS dans le cas du noyau ^{29}Si, à BF_3OEt_2 pour le noyau ^{11}B et par rapport à une solution aqueuse acide de $Al(NO_3)_3$ (1M) dans le cas du noyau ^{27}Al.

Les spectres ont été simulés à l'aide du programme de déconvolution DMFIT[4], spécialement développé pour les expériences de RMN du solide, incluant la simulation des signaux quadrupolaires[5].

XI. ABSORPTION OPTIQUE

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau CARY-5E (Varian), capable de travailler suivant deux modes : en transmission pour les échantillons transparents et ceux « dilués » dans des pastilles de KBr, ou en réflexion diffuse pour les poudres. La gamme de longueur d'onde accessible s'étend de l'ultra-violet (180 nm) jusqu'à l'infra-rouge (3200 nm). Cet appareillage permet d'obtenir une résolution pouvant aller jusqu'à 0,01 nm dans l'UV-

visible et 0,04 nm dans l'IR selon la taille des fentes utilisées. Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium, adapté au spectrophotomètre, permet d'enregistrer des spectres à des températures comprises entre 10 et 300 K. Les intérêts d'enregistrer des spectres à basse température sont le plus souvent de ne peupler que le niveau Stark fondamental et d'obtenir des spectres mieux résolus.

Les spectres ont été enregistrés en absorbance : l'absorbance (Abs) est égal au logarithme décimal du rapport de l'intensité du faisceau de référence (I_0) divisé par l'intensité transmise par l'échantillon (I) : $Abs = \log_{10}(I_0/I)$.

Pour analyser les échantillons en transmission, des lames minces de verres ont été préparées, d'épaisseurs comprises entre 0,4 et 1 mm, polies jusqu'à une finesse de grain de 1 µm à l'aide de plots en acier servant de support pour la polisseuse. Les spectres ont été normalisés par l'épaisseur de la lame des verres.

XII. EXAFS AU SEUIL L_{III} DU NÉODYME (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

Deux jours de temps de faisceau nous ont été accordés au synchrotron du LURE (Orsay, France) en 2002 et cinq jours au synchrotron ANKA (Karlsruhe, Allemagne) en 2003 pour enregistrer des spectres EXAFS au seuil L_{III} du néodyme (6,208 keV).

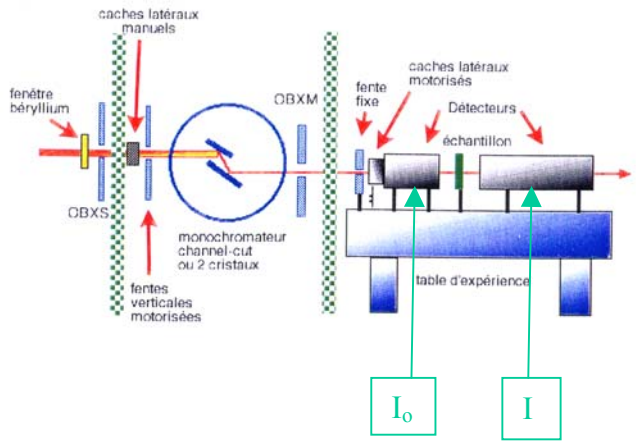


Figure 7. Dispositif expérimental d'acquisition des spectres d'absorption X.

Les spectres d'absorption X ont été enregistrés à 77 K au LURE et à 15 K à ANKA en transmission (composés suffisamment riches en néodyme) avec un monochromateur 2 cristaux Si 111, avec les programmes d'acquisition suivants :

- LURE : 3 scans par échantillon
  - de -100 eV à -10 eV avant seuil : pas de 4 eV
  - de -10 eV à +100 eV autour du seuil : pas de 0,75 eV
  - de +100 eV à +500 eV avant seuil : pas de 2 eV
- ANKA : 3 scans par échantillon
  - de -150 eV à -50 eV avant seuil : pas de 5 eV
  - de -50 eV à -20 eV avant seuil : pas de 2 eV
  - de -20 eV à +20 eV autour du seuil : pas de 0,5 eV
  - après +20 eV, mesure en k($Å^{-1}$), pas de 0,03 $Å^{-1}$ jusqu'à 11,5 $Å^{-1}$ après seuil.

Les composés cristallins suivants ont servi de modèles pour notre étude dans le but d'obtenir les fichiers de phase et d'amplitude des liaisons Nd-0, Nd-Si, Nd-Ca et Nd-Nd. Ils ont été synthétisés (hormis Nd_2O_3) (vérification de leur structure et de l'absence de phases parasites par DRX et MEB) et leurs spectres EXAFS enregistrés. Il a ainsi été possible de les comparer avec les spectres théoriques construits par Feff 8.0[7].

- Nd_2O_3, séché une nuit à 1000°C pour éviter la formation de $Nd(OH)_3$ (obtention des fichiers de phase et d'amplitude des liaisons Nd-0 et Nd-Nd),
- $Nd_2Si_2O_7$, pour obtenir les fichiers de phase et d'amplitude des liaisons Nd-O, Nd-Si et Nd-Nd,
- $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, pour obtenir les fichiers de phase et d'amplitude des liaisons Nd-Ca, Nd-Si et Nd-Nd.

Les spectres théoriques des composés $NaNdSiO_4$ et NdB_3O_6 ont également été construits pour l'affinement des spectres EXAFS de certains verres étalons (voir Chapitre 6 / I).

Après acquisition des spectres d'absorption, les étapes d'extraction des oscillations EXAFS et d'affinement sont les suivantes :

- Extraction des spectres EXAFS à partir du spectre d'absorption $\mu(E) = \log(I_0/I_t)$ effectuée sur MAC à l'aide du programme EXAFS_98.ppc développé par Michalowicz[6].
  - Soustraction du fond continu μ_0 qui correspond à l'absorption en l'absence de seuil. Ce fond continu est extrapolé à partir de la zone du préseuil située avant les transitions électroniques vers les états liés (approximation linéaire) (Figure 8).
  - Correction du spectre de l'absorption atomique μ_1 (μ_1 = absorption de l'atome absorbeur s'il était isolé) qui est modélisé par un polynôme de degré 1 à 6 dans le but de minimiser au mieux les contributions basses fréquences dues au bruit (Figure 8).

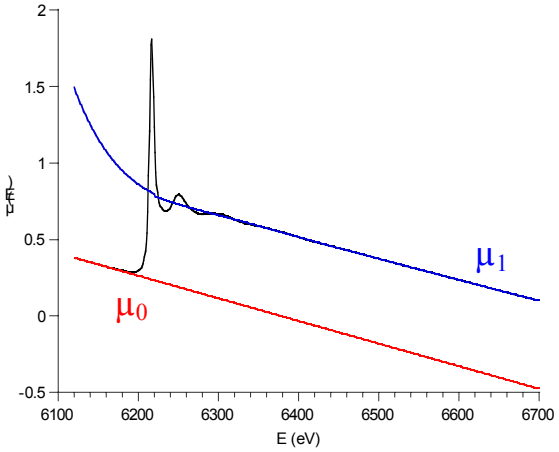


Figure 8. Extraction su signal EXAFS à partir du spectre d'absorption X (transmission) enregistré au seuil L_{III} du néodyme.

Le signal est alors en $k\chi(E)$. L'énergie de référence E_0 pour le calcul de l'échelle des vecteurs d'onde k est prise au point d'inflexion dans la montée du seuil d'absorption.

$$k = (8\pi^2 m_e (E - E_0) / h^2)^{1/2}$$

$E = hc / \lambda$ est l'énergie des photons X.

On obtient alors le spectre EXAFS $k\chi(k)$ (Figure 9). Il est ensuite possible de travailler sur les spectres EXAFS $k^n\chi(k)$ avec n = 0 à 3. Plus n est augmenté, plus les oscillations de la fin du spectre sont prépondérantes, donnant de ce fait plus de poids aux atomes lourds (qui ont une contribution EXAFS importante en fin de spectre, au contraire des éléments légers).

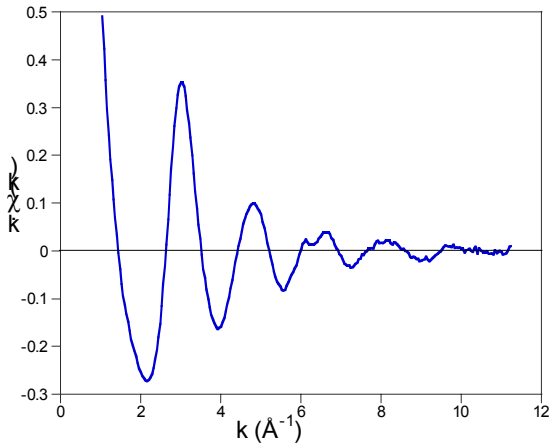


Figure 9. Spectre EXAFS $k\chi(k)$ obtenu à partir de l'absorption X au seuil L_{III} du néodyme (méthode de Lengeler-Eisenberg).

- Analyse spectrale par transformée de Fourier de $k^3\chi(k)$: obtention de la fonction de pseudo distribution radiale F(R) et filtrage via une transformée de Fourier inverse des différentes composantes du spectre EXAFS correspondant aux sphères de coordination successives (utilisation de fenêtres d'apodisation de Kaiser avec un paramètre d'amortissement $\tau = 2{,}5$).
- Affinement des données structurales : distances, nombre de voisins, facteurs de Debye-Waller… L'affinement a été réalisé sur PC, à l'aide du programme Feff-Fit[7].

L'expression théorique des oscillations EXAFS, pour une couche et dans l'approximation de la rétrodiffusion simple, est la suivante :

$$k\chi(k) = S_0^2 N f(k) \int_0^\infty \frac{\rho(R) e^{\frac{-2R}{\lambda(k)}}}{R^2} \sin(2kR + \varphi(k)) dR$$

Les paramètres associés aux atomes de cette couche sont :

- ✓ N : Nombre d'atomes de la couche
- ✓ R : Distance entre l'atome absorbeur et les atomes de la couche i
- ✓ k : Vecteur d'onde du photoelectron
- ✓ $\lambda(k)$: Libre parcours moyen
- ✓ $\rho(R)$: Distribution de probabilité radiale des atomes dans la couche
- ✓ S_0^2 : Facteur d'échelle
- ✓ $\varphi(k)$: Phase du signal dépendant du couple absorbeur / rétrodiffuseur
- ✓ f(k) : Amplitude de rétrodiffusion de l'atome rétrodiffuseur

Dans cette expression, $\rho(R)$ peut être symétrique ou non. Habituellement, elle est considérée symétrique. Dans le cas de verres, il n'est pas exclu de considérer des distributions non symétriques. Dans ce cadre, l'utilisation de cumulants C_n est pertinente[8,9] :

$$\ln \int_0^{\infty} \frac{\rho(R) e^{\frac{-2R}{\lambda(k)}}}{R^2} e^{i2kR} dR = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i2k)^n}{n!} C_n$$

Dans le cas d'une distribution symétrique (cas général), l'expression de ρ(R) est la suivante :

$$\rho(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(R-\overline{R})^2}{2\sigma^2}}$$

Avec C_0, un paramètre de normalisation, C_1, la distance moyenne R (Å) et $C_2 = \sigma^2$, le facteur de Debye-Waller, qui caractérise la distribution des distances au sein d'une même couche (désordre statistique et thermique (minimisé en travaillant à basse température)).

Dans le cas d'une distribution non symétrique, les cumulants d'ordre 3 (C_3 en $Å^3$) et d'ordre 4 (C_4 en $Å^4$) interviennent. Le cumulant C_3 relate une asymétrie par rapport à la forme gaussienne ($C_3 > 0$, asymétrie aux grands R, $C_3 < 0$, asymétrie aux faibles R) et le cumulant C_4 une déviation symétrique par rapport à la forme gaussienne ($C_4 > 0$, pic plus étroit qu'une gaussienne, $C_4 < 0$, pic plus large qu'une gaussienne). Le désordre statistique au sein du verre est alors représenté par σ^2, le facteur de Debye-Waller et les cumulants C_3 et C_4.

Par exemple, dans une série de verres, pour un facteur de Debye-Waller σ^2 constant, lorsque les paramètres C_3 des verres, positifs, augmentent et C_4, positifs, diminuent, cela relate une augmentation du désordre statistique au sein de la couche (Figure 10).

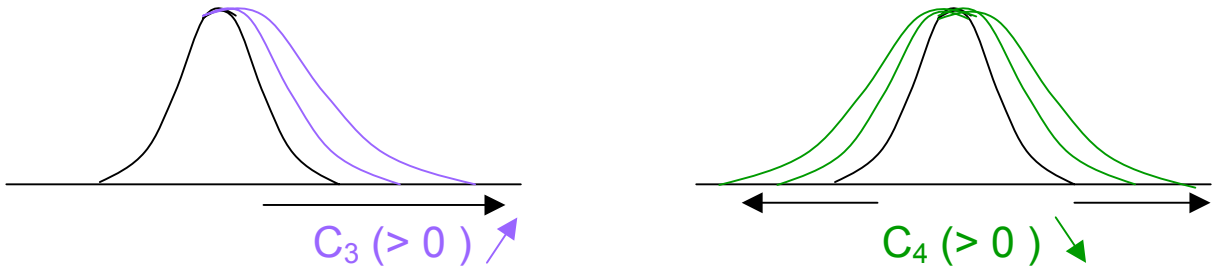


Figure 10. Exemple d'évolution des paramètres C3 et C4 au sein d'une série de verres.

La qualité de la simulation est appréciée par la comparaison des spectres EXAFS, module et phase de la TF expérimentaux et simulés. Le résidu de fit, correspondant au facteur d'accord au sens des moindres carrés, permet en outre de suivre l'avancement de l'affinement.

XIII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M. Evain, U-Fit : a cell parameter refinement program, I.M.N. Nantes, France (1992).
[2] Mysen B. O., *American Mineralogist*, 1990, **75**, 120.
[3] Man P. P., *Mol. Phys.*, 1993, **78**, 307.
[4] Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z. & Hoatson G., *Magn. Reson. Chem.,* 2002, **40**, 70.
[5] Kentgens A. P. M., *Geoderma*, 1997, **80,** 271.
[6] Michalowicz A., *J. Phys. IV, France*, 1997, **7,** C2-235.

[7] Newville M., *J. Synchrotron Rad*., 2001, **8,** 96.
[8] Dalba G., Fornasini P. & Rocca F., *Phys. Rev. B,* 1993, **47** (14), 8502.
[9] Fornasini P., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1995, 70.

Résumé

Une nouvelle matrice vitreuse riche en terres rares, capable d'incorporer les déchets issus du retraitement de combustibles nucléaires UOX à hauts taux de combustion (60 GWj/t, à comparer à 33 GWj/t pour le combustible de référence actuel) a été mise au point et étudiée au niveau structural. Sa composition molaire simplifiée est la suivante :

$$61{,}79\ SiO_2 - 8{,}94\ B_2O_3 - 3{,}05\ Al_2O_3 - 14{,}41\ Na_2O - 6{,}32\ CaO - 1{,}89\ ZrO_2 - 3{,}60\ TR_2O_3$$

(avec TR = La, Ce, Pr et Nd)

En particulier, l'environnement local autour de la terre rare et l'influence des autres constituants du verre (Si, B, Al, Na, Ca) sur celui-ci ont été étudiés à l'aide de différentes séries de verres de compositions dérivées du verre retenu. Grâce à leur analyse d'une part par absorption optique basse température et par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme et d'autre part par spectroscopie Raman et par RMN ^{29}Si, ^{27}Al et ^{11}B, différentes hypothèses sur la structure du verre et sur l'environnement de la terre rare ont pu être proposées.

Mots-clés :

Déchets nucléaires – Matrice de confinement – Verre – Terre rare – Structure.

Abstract

A new nuclear glass composition, able to immobilise highly radioactive liquid wastes from high burn-up UO_2 fuel, was established and its structure studied. The composition of the selected rare earth-rich glass is (molar %) :

$$61.79\ SiO_2 - 8.94\ B_2O_3 - 3.05\ Al_2O_3 - 14.41\ Na_2O - 6.32\ CaO - 1.89\ ZrO_2 - 3.60\ RE_2O_3$$

(with RE = La, Ce, Pr and Nd)

The aim of this study was to determine the local environment of the rare earth in this glass and also to glean information about the effect of glass composition on the rare earth neighbouring (influence of Si, B, Al, Na and Ca contents). To this end, several series of glasses, prepared from the baseline glass, were studied by different characterisation methods such as EXAFS spectroscopy at the neodymium L_{III}-edge, optical absorption spectroscopy, Raman spectroscopy and ^{29}Si, ^{27}Al and ^{11}B MAS-NMR. By coupling all the results obtained, several hypotheses about the nature of the rare earth neighbouring in the glass were proposed.

Keywords :

Nuclear wastes – Wasteforms – Glass – Rare earth – Structure.